



**SKRIPSI**

**PENAMBAHAN H<sub>2</sub>O DALAM SINTESIS ZSM-5  
PADA SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 60 SUHU 175 °C DENGAN  
BENIH ZSM-5**

**WAHYU ERIZKY SHAHBIHI**  
NRP 1411 100 049

Dosen Pembimbing  
Drs. Djoko Hartanto, M.Si.

**JURUSAN KIMIA**  
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember  
Surabaya  
2015



**SCRIPT**

**H<sub>2</sub>O ADDITIONS IN SYNTHESIS OF ZSM-5  
SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 60 AT 175 °C WITH ZSM-5 SEED**

**WAHYU ERIZKY SHAHBIHI**  
**NRP 1411 100 049**

Advisor Lecturer  
Drs. Djoko Hartanto, M.Si.

DEPARTMENT OF CHEMISTRY  
Faculty of Mathematics and Natural Sciences  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember  
Surabaya  
2015

**PENAMBAHAN H<sub>2</sub>O DALAM SINTESIS ZSM-5  
PADA SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 60 SUHU 175 °C DENGAN BENIH  
ZSM-5**

**SKRIPSI**

Disusun sebagai syarat untuk menyelesaikan mata kuliah  
Tugas Akhir Program S-1  
Jurusan Kimia  
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember  
Surabaya

Oleh:

**WAHYU ERIZKY SHAHBIHI**

NRP. 1411 100 049

**JURUSAN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2015**

**LEMBAR PENGESAHAN**  
**PENAMBAHAN H<sub>2</sub>O DALAM SINTESIS ZSM-5**  
**PADA SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 60 SUHU 175 °C DENGAN BENIH**  
**ZSM-5**

**SKRIPSI**

Disusun Oleh :

**WAHYU ERIZKY SHAHBIHI**

**NRP. 1411100049**

**Surabaya, 22 Juni 2015**

Menyetujui,  
Dosen Pembimbing



**Drs. Dloko Hartanto, M.Si.**  
**NIP. 19621028 198803 1 001**

Mengetahui,  
Ketua Jurusan Kimia



**Hamzah Fansuri, Ph.D.**  
**NIP. 19691017 199412 1 001**

# **PENAMBAHAN H<sub>2</sub>O DALAM SINTESIS ZSM-5 PADA SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 60 SUHU 175 °C DENGAN BENIH ZSM-5**

**Nama Mahasiswa : Wahyu Erizky Shahbihi**  
**NRP : 1411100049**  
**Jurusan : Kimia FMIPA-ITS**  
**Pembimbing : Drs. Djoko Hartanto, M.Si.**

## **Abstrak**

Zeolit ZSM-5 dapat disintesis dengan metoda hidrotermal pada komposisi SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 60 dan suhu 175 °C serta penambahan benih ZSM-5 0,08 gram untuk variasi penambahan H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> 15, 25, 30, dan 35. Hasil karakterisasi dengan difraksi sinar-X menunjukkan bahwa kiralinitas tertinggi terjadi pada penambahan H<sub>2</sub>O 30 sebesar 59,44%.

***Kata Kunci : Sintesis ZSM-5, Benih ZSM-5, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 60, rasio molar H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>.***



## **H<sub>2</sub>O ADDITIONS IN SYNTHESIS OF ZSM-5 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 60 AT 175 °C WITH ZSM-5 SEED**

**Student's Name** : Wahyu Erizky Shahbihi  
**NRP** : 1411100049  
**Department** : Chemistry, Faculty of Mathematics  
and Natural Science-ITS  
**Advisor Lecturer** : Drs. Djoko Hartanto, M.Si.

### **Abstract**

ZSM-5 zeolite could be synthesized by hydrothermal method in SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 60 composition and 175 °C with ZSM-5 seed addition of 0.08 gram for addition variation of H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> 15, 25, 30, and 35. The result of characterization by X-ray diffraction showed that the highest crystallinity occurs in the addition of 30 about 59.44%.

**Keywords:** *ZSM-5 synthesis, ZSM-5 seed, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 60, H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> molar ratio.*

## KATA PENGANTAR

Puji syukur kehadiran Allah SWT yang telah memberikan rahmat dan hidayah-Nya sehingga penulis mampu menyelesaikan skripsi yang berjudul **“PENAMBAHAN  $\text{H}_2\text{O}$  DALAM SINTESIS ZSM-5 PADA  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  60 SUHU  $175^\circ\text{C}$  DENGAN BENIH ZSM-5”** yang merupakan prasyarat untuk menyelesaikan program pendidikan Sarjana (S1) di Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam.

Dengan penuh kerendahan hati, penulis menyampaikan terima kasih sebesar-besarnya kepada:

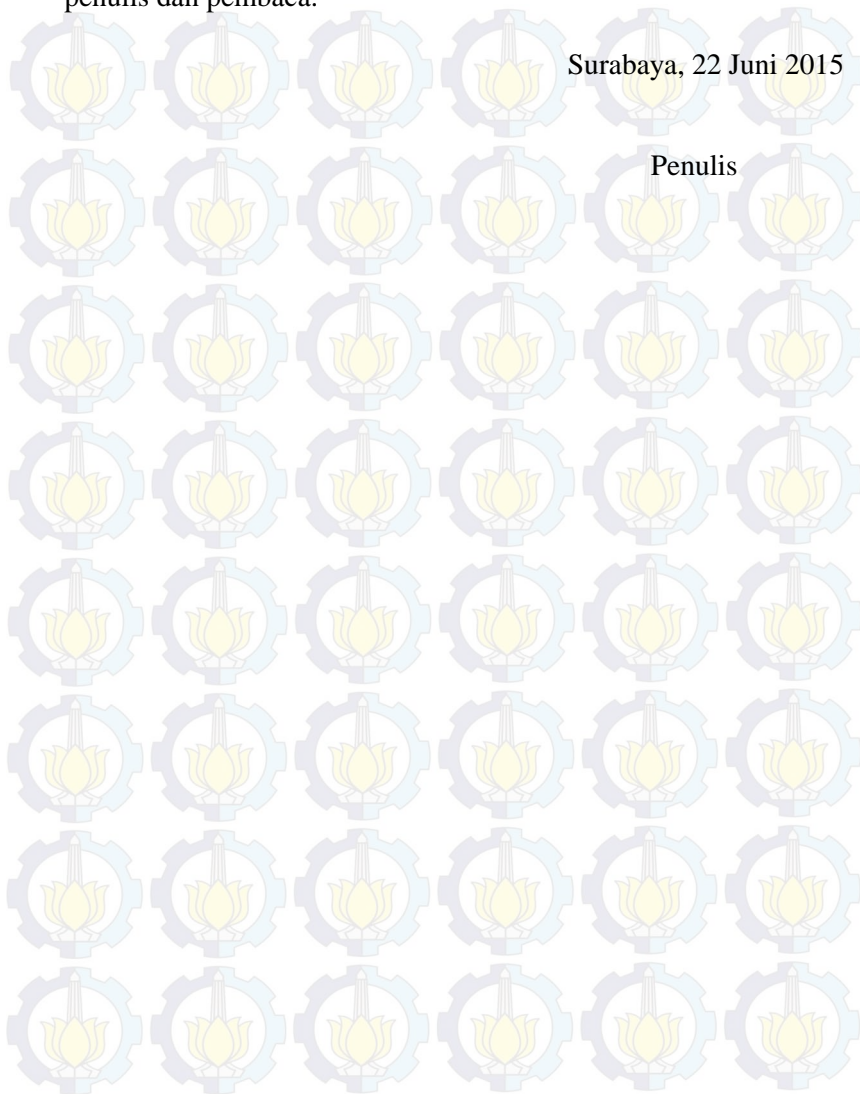
1. Drs. Djoko Hartanto, M.Si. selaku dosen pembimbing yang telah memberikan pengarahan dan bimbingan selama penyusunan skripsi ini.
2. Hamzah Fansuri, Ph.D., selaku ketua Jurusan Kimia FMIPA ITS yang telah memberikan fasilitas selama penyusunan skripsi ini.
3. Lukman Atmaja, Ph.D selaku kepala Laboratorium Kimia Material dan Energi dan dosen wali atas semua pengarahannya.
4. Bapak Wahyu Prasetyo Utomo, Seluruh dosen dan karyawan Jurusan Kimia FMIPA ITS atas segala dedikasinya.
5. Keluarga tercinta terutama orang tua, kakak dan adik-adik tercinta yang selalu memberi dukungan dan doa.
6. Mas Oni Saputro, Teman-teman tim riset KME dan Teman-teman mahasiswa Kimia FMIPA ITS angkatan 2011 yang selalu memberikan semangat untuk mengerjakan naskah skripsi ini.
7. Semua pihak yang telah membantu, yang tidak mungkin penulis sebutkan satu persatu.

Penulis menyadari bahwa masih terdapat kekurangan dalam penyusunan skripsi ini. Oleh karena itu, penulis sangat mengharapkan kritik dan saran yang membangun terhadap skripsi

ini. Semoga skripsi ini bisa memberikan manfaat dan inspirasi bagi penulis dan pembaca.

Surabaya, 22 Juni 2015

Penulis





## DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	i
LEMBAR PENGESAHAN.....	iv
ABSTRAK.....	v
ABSTRACT.....	vi
KATA PENGANTAR.....	viii
DAFTAR ISI.....	x
DAFTAR GAMBAR.....	xii
DAFTAR TABEL.....	xiv
DAFTAR LAMPIRAN.....	xv
BAB I PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Perumusan Masalah.....	3
1.3 Batasan Masalah.....	4
1.4 Tujuan Penelitian.....	4
1.5 Manfaat Penelitian.....	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	5
2.1 Kaolin.....	5
2.2 Zeolit.....	6
2.3 Sintesis Zeolit.....	9
2.4 ZSM-5.....	10
2.5 Sintesis ZSM-5.....	12
2.6 Metode Hidrotermal.....	14
2.7 Sintesis ZSM-5 Tanpa Templat Organik.....	15
2.8 Instrumen untuk Karakterisasi ZSM-5.....	18
2.8.1 Difraksi Sinar-X (XRD).....	18
2.8.2 Spektroskopi Inframerah (FTIR).....	20
2.8.3 <i>Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive</i> <i>X-Ray (SEM-EDX)</i> .....	22
BAB III METODOLOGI PERCOBAAN.....	25
3.1 Alat dan Bahan.....	25
3.1.1 Alat dan Instrumentasi.....	25
3.1.2 Bahan.....	25

3.2	Prosedur Kerja.....	25
3.2.1	Sintesis ZSM-5.....	25
3.3	Karakterisasi.....	26
3.3.1	Difraksi Sinar-X (XRD).....	26
3.3.2	Spektroskopi Inframerah (FTIR).....	27
3.3.3	<i>Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX)</i> .....	27
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....		29
4.1	Sintesis ZSM-5.....	29
4.2	Karakterisasi ZSM-5.....	31
4.2.1	Difraksi Sinar-X (XRD).....	31
4.2.2	Spektroskopi Inframerah (FTIR).....	34
4.2.3	<i>Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX)</i> .....	37
BAB V KESIMPULAN.....		45
5.1	Kesimpulan.....	45
5.2	Saran.....	45
DAFTAR PUSTAKA.....		47
LAMPIRAN.....		57
BIODATA PENULIS.....		77

## DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Struktur (a) kaolinit, (b) lapisan tetrahedral dan (c) lapisan oktahedral....	6
Gambar 2.2	4 macam struktur zeolit (dari atas ke bawah : faujasit atau zeolit X, Y ; zeolit ZSM-5 atau silikalit-1 ; zeolit teta-1 atau ZSM-22) dan sistem pori dan dimensinya.....	9
Gambar 2.3	Struktur kerangka dan struktur pori ZSM-5.....	10
Gambar 2.4	(a) saluran zig-zag; (b) saluran lurus.....	11
Gambar 2.5	Skema Penyusunan Kerangka Zeolit ZSM-5 : struktur tetrahedral $[\text{SiO}_4]^{4-}$ atau $[\text{AlO}_4]^{5-} \rightarrow$ struktur pentasil cincin 5-1 $\rightarrow$ “back bone” pentasil dan $\rightarrow$ struktur kerangka ZSM-5 tiga dimensi (MFI).....	12
Gambar 2.6	Skema kerja difraksi sinar-X.....	19
Gambar 2.7	Hasil karakterisasi XRD zeolit, (a) ZSM-5; (b) ZSM-5 mesopori.....	20
Gambar 2.8	Skema diagram alat FTIR.....	21
Gambar 2.9	Spektra FTIR dari ZSM-5.....	22
Gambar 2.10	Hasil Karakterisasi SEM dari ZSM-5....	24
Gambar 4.1	Skema sintesis ZSM-5.....	31
Gambar 4.2	Pola difraktogram sinar-X sampel (a) kaolin, (b) benih ZSM-5, (c) ZSM-5 komersil dan ZSM-5 dengan rasio molar $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (d) 15, (e) 25, (f) 30, dan (g) 35.....	34
Gambar 4.3	Spektra inframerah sampel (a) kaolin, (b) benih ZSM-5, ZSM-5 dengan rasio molar $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (c) 15, (d) 25, (e) 30, dan (f) 35.....	36

Gambar 4.4	Morfologi sampel ZSM-5 dengan rasio molar $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 15 pembesaran (a) 10.000 kali dan (b) 25.000 kali.....	39
Gambar 4.5	Morfologi sampel ZSM-5 dengan rasio molar $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 25 pembesaran (a) 10.000 kali dan (b) 25.000 kali.....	40
Gambar 4.6	Morfologi sampel ZSM-5 dengan rasio molar $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 30 pembesaran (a) 10.000 kali dan 25.000 kali.....	41
Gambar 4.7	Hasil EDX sampel ZSM-5 dengan rasio molar $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ sebesar 30.....	43



## DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Zeolit Sintetis dan kegunaannya.....	8
Tabel 2.2	Data zeolit tipe MFI.....	11
Tabel 2.3	Data zeolit ZSM-5.....	11
Tabel 4.1	Intensitas dan kristalinitas puncak-puncak difraktogram sinar-X sampel ZSM-5 dengan variasi rasio molar $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ .....	33
Tabel 4.2	Bilangan gelombang dalam $\text{cm}^{-1}$ spektra inframerah sampel ZSM-5 dengan variasi rasio molar $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ .....	37
Tabel 4.3	Hasil EDX sampel ZSM-5 dengan variasi rasio molar $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ .....	42



## DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1	Diagram Alir Sintesis ZSM-5.....	57
Lampiran 2	Perhitungan Komposisi Molar Larutan Sintesis ZSM-5.....	59
Lampiran 3	Data Karakterisasi.....	63

## **BAB I**

### **PENDAHULUAN**

#### **1.1 Latar Belakang**

Zeolit oleh para ilmuwan dikenal sebagai mineral yang banyak dimanfaatkan dalam bidang industri. Zeolit memiliki beberapa keunggulan dibandingkan mineral lain terutama kegunaannya sebagai adsorben, penukar ion dan katalis. Zeolit merupakan kelompok mineral yang dihasilkan dari proses hidrotermal pada batuan beku basa. Mineral ini mengisi celah-celah ataupun rekahan dari batuan tersebut. Selain itu, zeolit juga merupakan endapan dari aktivitas vulkanik yang banyak mengandung unsur silika (Saputra, 2006). Komposisi kimianya tergantung pada kondisi hidrotermal lingkungan lokal, seperti suhu, tekanan uap air dan komposisi air tanah. Hal itu menjadikan zeolit dengan warna dan tekstur yang sama mungkin berbeda komposisinya bila diambil dari lokasi yang berbeda, disebabkan karena kombinasi mineral dengan impuritas lainnya.

Zeolit alam terbentuk karena adanya proses perubahan alam (zeolitisasi) dari batuan vulkaniktuf. Pada zeolit alam, terdapat molekul air dalam pori dan oksida bebas di permukaan seperti  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  dapat menutupi pori-pori atau situs aktif dari zeolit sehingga dapat menurunkan kapasitas adsorpsi maupun sifat katalisis dari zeolit tersebut. Inilah alasan mengapa zeolit alam perlu diaktivasi terlebih dahulu sebelum digunakan.

Zeolit sintesis terus dikembangkan sehubungan dengan pemanfaatan zeolit yang lebih luas yang membutuhkan struktur zeolit dengan ukuran pori yang besar. Di dalam struktur zeolit, ukuran pori dipengaruhi oleh beberapa hal antara lain rasio  $\text{Si}/\text{Al}$ , penambahan kation dan templat organik. Sehingga perlu diketahui harga rasio  $\text{Si}/\text{Al}$  suatu zeolit yang menghasilkan struktur dengan ukuran pori yang paling besar sebelum dilakukan sintesis. Pemanfaatan bahan mineral dengan nilai ekonomi rendah telah banyak dikembangkan oleh para ahli untuk pembuatan zeolit

sintetis, seperti fly ash, abu sekam padi, kaolin, diatomite, dan smektit.

ZSM-5 (*Zeolite Socony Mobil-5*) merupakan salah satu zeolit yang banyak digunakan sebagai katalis dalam pengolahan minyak bumi dan produksi petrokimia. Hal ini karena ZSM-5 memiliki beberapa kelebihan antara lain mempunyai stabilitas termal yang tinggi, struktur pori yang teratur dan mempunyai sisi asam yang kuat (Grieken, 2000). ZSM-5 pertama kali disintesis oleh divisi katalis *Mobil Oil Corporation* pada tahun 1972 (Gates, 1992). Sintesis ZSM-5 dari metakaolin telah berhasil dilakukan oleh Khatamian dan Irani (2009) menggunakan metakaolin sebagai sumber alumina dan asam silikat sebagai sumber silika. Feng dkk. (2009) telah mensintesis ZSM-5 dari sumber silika dan alumina berupa campuran kaolin dengan silika sol hasil kalsinasi pada suhu 700 °C. Penggunaan sumber silika dan alumina dari bahan alam seperti kaolin, abu layang dan abu sekam padi dapat menurunkan biaya sintesis ZSM-5.

Sintesis ZSM-5 biasa dilakukan dengan metode hidrotermal dari prekursor silika, alumina, kation logam dan templat organik. Penggunaan kation tetrapropilamonium ( $\text{TPA}^+$ ) sebagai templat organik yang paling efektif dalam sintesis ZSM-5 ternyata menimbulkan banyak permasalahan, diantaranya harga yang mahal sehingga meningkatkan biaya produksi, menimbulkan racun dan sulit terdegradasi. Selain itu, proses pelepasan templat organik dalam struktur ZSM-5 melalui kalsinasi mengakibatkan keretakan dan penurunan struktur kisi kristal ZSM-5 (Cheng dkk., 2005; Kim dkk., 2006). Oleh karena itu, penelitian mengenai sintesis ZSM-5 tanpa templat organik mulai dikembangkan.

Sintesis ZSM-5 zeolit tanpa templat organik telah diteliti secara sistematis dalam berbagai kondisi (Kim dkk, 2006) (Pan dkk, 2010) (Ren dkk, 2010) (Kim dkk, 2004) (Machado dkk, 1999) (Kalipcilar dkk, 2001) (Ren dkk, 2012) (Han dkk, 2007) (Bhagialakshmi dkk, 2010) seperti suhu, kadar air, rasio molar Si/Al, alkalinitas, rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ . Oleh karena itu, dalam



penelitian ini dilakukan studi sintesis untuk salah satu faktor yang mempengaruhi pembentukan ZSM-5 yaitu rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ .

Kim dkk. (2006) mensintesis ZSM-5 tanpa templat organik melalui 2 tahapan yaitu tahap nukleasi pada suhu  $190^\circ\text{C}$  dan tahap kristalisasi pada suhu  $150\text{--}165^\circ\text{C}$ . Sementara itu, banyak penelitian tentang sintesis zeolit tanpa templat organik yang menggunakan benih (*seed*) untuk membantu pembentukan kristal dan mengurangi resiko ketidakmurnian kristal zeolit hasil sintesis (Cundy dan Cox, 2005). Seperti yang dilakukan oleh Ren dkk. (2012) menggunakan benih silikalit dalam sintesis ZSM-5 karena kedua zeolit ini memiliki struktur dasar kristal zeolit yang sama yaitu *Mordenite Framework Inverted* (MFI).

Andhi (2007) mensintesis ZSM-5 dari abu sekam padi tanpa templat organik dengan variasi perbandingan  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (25, 50, dan 75) menggunakan metode hidrotermal pada suhu  $195^\circ\text{C}$  selama 24 jam. Hasil analisis menunjukkan bahwa pada perbandingan  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  rendah (25) cenderung membentuk zeolit analsim, sedangkan untuk perbandingan  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  tinggi (75) cenderung membentuk kuarsa. Zeolit ZSM-5 telah berhasil disintesis pada perbandingan  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ .

Berdasarkan uraian tersebut, dalam penelitian ini dilakukan studi sintesis ZSM-5 secara langsung dari kaolin tanpa templat organik perbandingan  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  60 dengan variasi rasio molar  $\text{H}_2\text{O}$  dan penambahan benih ZSM-5 pada waktu kristalisasi 24 jam. Padatan hasil sintesis dikarakterisasi dengan difraksi sinar-X (XRD), spektroskopi inframerah dan *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray* (SEM-EDX).

## 1.2 Perumusan Masalah

Penggunaan templat organik sebagai pengarah struktur zeolit ZSM-5 telah banyak dilakukan oleh peneliti sebelumnya yang menimbulkan beberapa kerugian. Maka, perlu dilakukan penelitian tentang sintesis ZSM-5 tanpa templat organik dengan penambahan benih ZSM-5 dan mempelajari pengaruh rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  terhadap pembentukan kristal ZSM-5 pada sintesis ZSM-5.

### 1.3 Batasan Penelitian

Batasan dalam penelitian ini yaitu:

1. Sintesis ZSM-5 menggunakan kaolin tanpa kalsinasi, NaOH, benih ZSM-5, silika sol (LUDOX) dan aquademineral.
2. Sintesis ZSM-5 dengan metode hidrotermal pada suhu kristalisasi 175 °C selama 24 jam.
3. Sintesis ZSM-5 secara langsung dari kaolin tanpa templat organik perbandingan  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  60 dengan variasi rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  (15, 25, 30, dan 35) dan penambahan benih ZSM-5.

### 1.4 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan ZSM-5 yang disintesis secara langsung dari kaolin tanpa templat organik dengan penambahan benih ZSM-5 dan mengetahui pengaruh rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  terhadap pembentukan kristal ZSM-5 pada sintesis ZSM-5.

### 1.5 Manfaat Penelitian

Hasil penelitian ini diharapkan dapat memberikan kontribusi terhadap perkembangan penelitian material zeolit, yaitu dengan melakukan sintesis ZSM-5 secara langsung dari kaolin tanpa templat organik dengan metode hidrotermal dan penambahan benih ZSM-5. Sehingga memberi informasi dalam metode sintesis ZSM-5 yang nantinya dapat menjadi kajian peneliti lain dalam mengembangkan metode sintesis zeolit.



## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

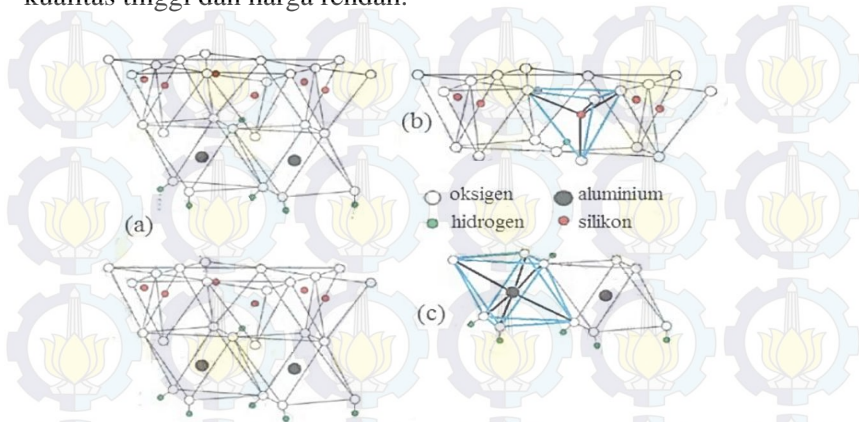
#### 2.1 Kaolin

Kaolin pertama kali ditambang untuk bahan baku keramik. Istilah “kaolin” digunakan untuk menyatakan kelompok mineral kaolinit, dickit, nakrit dan haloisit yang berasal dari kata “Kauling” yang merupakan nama bukit di Jauchau Fu, China. Sifat fisik kaolin: berwarna putih, daya hantar panas dan listrik rendah, lembut, tidak abrasif dan memiliki massa jenis  $2,6 \text{ g/cm}^3$ . Komposisi kimia kaolin secara teoritis adalah  $\text{SiO}_2$  46,54%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  39,50% dan  $\text{H}_2\text{O}$  13,96% (Prasad dkk., 1991; Murray, 2000).

Kaolinit ( $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ) merupakan mineral penyusun utama dari kaolin. Struktur kaolinit terbentuk dari dua lapisan yaitu oktahedral dan tetrahedral yang membentuk simetri pseudo heksagonal (Murray, 2000; Cheng dkk., 2012). Unit dasar lapisan tetrahedral adalah silika tetrahedral ( $\text{SiO}_4$ ) dimana satu silikon mengikat empat atom oksigen. Sementara itu, lapisan oktahedral tersusun atas unit dasar aluminium oktahedral dan ion hidroksida dimana satu aluminium mengikat enam atom oksigen. Lapisan tetrahedral dan oktahedral ini tersusun 1:1 dengan ketebalan unit sebesar  $7,13 \text{ \AA}$  (Murray, 2000).

Kaolin memiliki banyak aplikasi industri dan masih terus dikembangkan. Penggunaannya, antara lain, keramik, pembuatan kertas, pertanian, manufaktur karet, industri plastik, bahan tahan api dan teknologi pertahanan nasional yang canggih (Murray, 1963; Pickering dan Murray, 1994). Dalam industri kertas, kaolin digunakan sebagai pengisi (*filler*) atau sebagai bahan pelapis untuk menghaluskan permukaan kertas dan meningkatkan kecerahan, sifat tak tembus cahaya, memperhalus permukaan furniture dan daya lekat tinta. Dalam beberapa tahun terakhir, banyak penelitian telah melaporkan kaolin sebagai material dasar untuk sintesis zeolit (Caballero dkk, 2007;. Colina dan Joan, 2007;. Lin dkk, 2004; Shen dkk, 2009;. Wan dkk, 2009). Kaolin, sebagai sumber silika dan

sumber aluminium, sangat cocok untuk bahan dasar zeolit karena kualitas tinggi dan harga rendah.

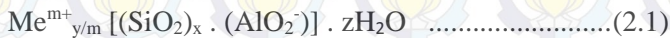


Gambar 2.1 Struktur (a) kaolinit, (b) lapisan tetrahedral dan (c) lapisan oktahedral

(Cheng dkk., 2012).

## 2.2 Zeolit

Zeolit merupakan kristal dari kelompok material anorganik yang tersusun oleh tetrahedral aluminosilikat dan kation alkali ( $K^+$ ,  $Na^+$ ) atau alkali tanah ( $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ) serta molekul air membentuk struktur berpori. Ion logam dan molekul air dapat diganti oleh ion atau molekul lain secara reversibel tanpa merusak zeolit. Sifat ini dikenal dengan kapasitas penukar kation (Las, T. dan Arryanto, 2006). Rumus umum zeolit yang ditetapkan oleh IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) adalah:



Pada Persamaan 2.1,  $Me^{m+}$  menunjukkan kation dengan ekuivalen  $y/m$  yang mampu menetralkan muatan negatif kerangka tetrahedral zeolit;  $[(SiO_2)_x \cdot (AlO_2)_y]$  merupakan kerangka zeolit bermuatan negatif dengan nilai  $(x+y)$  adalah jumlah kerangka tetrahedral dalam unit sel per satuan kristal dan  $z H_2O$  adalah

sejumlah molekul air yang terhidrat dalam kerangka zeolit (Weitkamp dan Puppe, 1999). Pada umumnya perbandingan  $x/y$  adalah 1-5 namun zeolit dengan kandungan silika tinggi memiliki perbandingan  $x/y$  antara 10-100 seperti pada ZSM-5 yang memiliki perbandingan Si/Al selalu diatas 5 (Breck, 1974).

Berdasarkan keberadaannya, zeolit ada dua yaitu zeolit alam dan zeolit sintetis. Zeolit alam mengandung kation-kation  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  atau  $Mg^{2+}$  dan molekul air dalam pori dan oksida bebas di permukaan seperti  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$  dapat menutupi pori-pori atau pusat aktif, sehingga dapat menurunkan kapasitas adsorpsi maupun sifat katalisis dari zeolit. Oleh karena itu zeolit alam perlu diaktivasi terlebih dahulu sebelum digunakan. Zeolit sintetis hanya mengandung kation-kation  $K^+$  atau  $Na^+$  (Cundy dan Cox, 2003).

Kemampuan zeolit sebagai penyerap, katalis dan penukar ion sangat bergantung kepada perbandingan Al dan Si, sehingga dapat dikelompokkan menjadi 3 (Sutarti, 1994 dalam Rini, 2010):

1. Zeolit sintetis dengan kadar Si rendah (*low silica*)

Zeolit jenis ini banyak mengandung Al, berpori, mempunyai nilai ekonomi tinggi karena efektif untuk pemisahan dengan kapasitas besar. Volume porinya dapat mencapai  $0,5 \text{ cm}^3$  tiap  $\text{cm}^3$  volume zeolit. Perbandingan molar Si/Al adalah 1.

2. Zeolit sintetis dengan kadar Si sedang (*intermediate silica*)

Jenis zeolit ini mempunyai perbandingan Si/Al 2 hingga 5. sangat selektif untuk pemisahan air dan molekul polar. Contoh zeolit sintetis jenis ini adalah zeolit omega.

3. Zeolit sintetis dengan kadar Si tinggi (*high silica*)

Zeolit jenis ini sangat higroskopis dan menyerap molekul non polar sehingga baik untuk digunakan sebagai katalisator asam untuk hidrokarbon. Perbandingan molar Si/Al = 10-100 atau lebih tinggi. Zeolit jenis ini misalnya zeolit ZSM-5, ZSM-11, ZSM-21, ZSM-24.

Zeolit sintetis lebih sering digunakan secara komersial daripada zeolit alam karena memiliki kemurnian produk kristal dan keseragaman ukuran partikel (Breck, 1974; Szoztak, 1998).



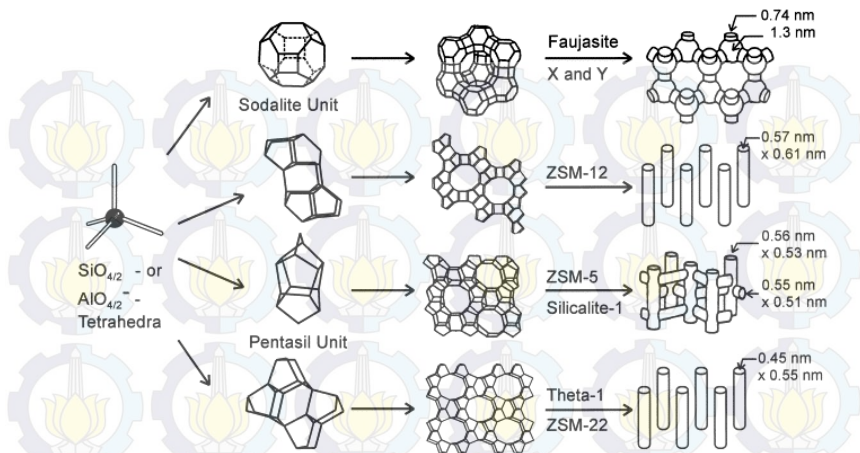
Namun, pembuatan zeolit sintetis dari bahan kimia silika dan alumina harganya mahal. Biaya tersebut dapat dikurangi dengan menggunakan mineral lempung, gelas vulkanik (perlit dan batu apung), sekam padi, diatom, *fly ash* atau abu layang sebagai bahan awal (Adamczyk dan Bialecka, 2005; Querol dkk., 1997; Saija dkk., 1983; Tanaka dkk., 2004; Walek dkk., 2008; Wang dkk., 2008). Zeolit juga telah dikembangkan dengan mentransformasi satu jenis zeolit ke jenis zeolit lainnya (Rios dkk., 2007; Sandoval dkk., 2009).

Karena sifat zeolit yang unik, dimana susunan atom maupun komposisinya dapat dimodifikasi maka banyak dilakukan pembuatan zeolit sintetis yang sesuai dengan kebutuhan seperti yang diperlihatkan pada Tabel 2.1. Zeolit sintetis memiliki kemurnian yang lebih tinggi dibandingkan zeolit alam dan memiliki rasio Si/Al yang dapat disusun sesuai kebutuhan. Perubahan rasio Si/Al pada suatu material akan mempengaruhi sifat dari material tersebut (Lestari, 2010).

Tabel 2.1 Zeolit Sintetis dan kegunaannya

Zeolit	Kegunaan
X	<i>catalytic cracking</i> (FCC) dan <i>hydrocracking</i> , mereduksi NO, NO <sub>2</sub> dan CO <sub>2</sub>
Y	<i>removal</i> , pemisah fruktosa-glukosa, pemisah N <sub>2</sub> di udara, bahan pendingin kering
US-Y	memisahkan monosakarida
A	pengkonsentrasi alkohol, pengering olin, bahan gas alam padat, pembersih CO <sub>2</sub> dari udara
Zeolit ZSM-5	<i>dewaxing</i> , produksi <i>synfuel</i> , mensintesis <i>ethyl benzene</i>
Linde-A	bubuk pembersih untuk memindahkan ion Ca dan Mg

(Saputra, 2006)



Gambar 2.2 4 macam struktur zeolit (dari atas ke bawah: faujasit atau zeolit X, Y ; zeolit ZSM-5 atau silikalit-1 ; zeolit teta-1 atau ZSM-22) dan sistem pori dan dimensinya (Weitkamp, 2000).

### 2.3 Sintesis Zeolit

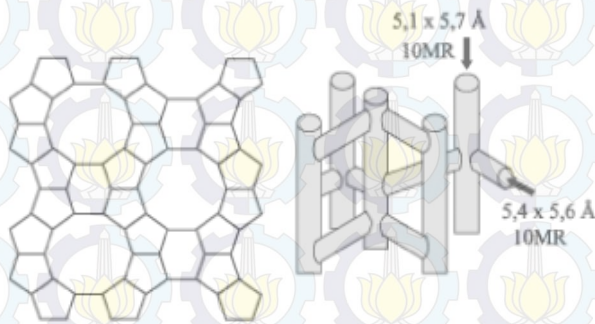
Pada tahun 1862 Saint Claire de Ville berusaha mensintesis zeolit namun karena keterbatasan instrumen karakterisasi pada saat itu, maka hasil sintesis tersebut tidak dapat dibuktikan sebagai zeolit. Kemudian pada tahun 1948 Barrer berhasil mensintesis zeolit jenis mordenit dan analsim (Barrer, 1982).

Sintesis zeolit biasanya diawali dengan pencampuran prekursor sumber silika; sumber alumina; agen mineralisasi seperti ion  $\text{OH}^-$  atau  $\text{F}^-$  kation anorganik seperti  $\text{Na}^+$  atau  $\text{K}^+$  dan templat organik yang digunakan untuk memperoleh zeolit dengan kandungan silika tinggi. Dalam proses pembentukan kristal zeolit, setidaknya ada empat tahapan yaitu (a) pembentukan aluminosilikat sederhana dan polimer; (b) agregasi kompleks membentuk inti awal; (c) nukleasi agregat membentuk inti yang tertata dengan baik dan pembentukan misel (partikel primer) dan (d) pertumbuhan agregasi terarah partikel primer (Singh dan Dutta, 2003).



## 2.4 ZSM-5

ZSM-5 adalah singkatan dari *Zeolite Socony Mobil-5*, merupakan zeolit dengan tipe struktur MFI (*Mordenite Framework Inverted*) yang pertama kali disintesis oleh divisi katalis *Mobil Oil Corporation* pada tahun 1972. Perbandingan Si/Al yang dimiliki oleh padatan zeolit ini selalu diatas 5, maka zeolit ini diberi akhiran 5 atau disebut secara lengkap menjadi ZSM-5 (Gates, 1992).



Gambar 2.3 Struktur kerangka dan struktur pori ZSM-5  
(Chester dan Deruoane, 2009).

Secara umum rumus struktur ZSM-5 adalah  $\text{Na}_n (\text{Al}_n \text{Si}_{96-n} \text{O}_{192}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  dengan  $n$  antara 3-27. Struktur primer ZSM-5 sama seperti struktur primer zeolit lainnya, yaitu tetrahedral silika  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  dan alumina  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ . Struktur primer tetrahedral ini saling tersambung membentuk unit bangun cincin 5-1 pentasil. Beberapa cincin pentasil tersebut selanjutnya akan saling tersambung membentuk “*back bone*” pentasil. Kemudian “*back bone*” yang saling tersambung dengan kerangka heksasil membentuk struktur kerangka ZSM-5 tiga dimensi (Gates, 1992).

ZSM-5 memiliki bentuk kristal orthorombik. ZSM-5 dikategorikan sebagai kelompok zeolit berpori medium dengan sistem saluran pori berukuran antara 4,5-6,5 Å yang dibentuk dari dua tipe cincin beranggotakan sepuluh atom oksigen. Sistem pori dalam ZSM-5 ditunjukkan pada Gambar 2.3. Saluran tipe pertama adalah suatu saluran berbentuk bulat panjang dan lurus (*elliptical straight channels*) dengan potongan melintang bebas berukuran

5,1x5,6 Å. Saluran tipe kedua merupakan saluran berliku (*zig-zag channels*) yang tegak lurus terhadap saluran pertama dengan potongan melintang dengan ukuran 5,4x5,6 Å (Christophe, 2003).



Gambar 2.4 (a) saluran zig-zag; (b) saluran lurus

Data mengenai zeolit ZSM-5 yang disadur dari *International Zeolite Assosiassion* ditampilkan pada Tabel 2.2 dan 2.3.

Tabel 2.2 Data zeolit tipe MFI

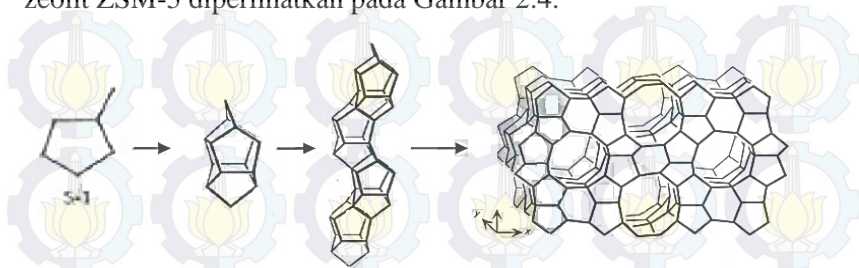
<i>Cell Parameters</i>	$a = 20.090 \text{ \AA}$ $b = 19.738 \text{ \AA}$ $c = 13.142 \text{ \AA}$
	$\alpha = 90.000^\circ$ $\beta = 90.000^\circ$ $\gamma = 90.000^\circ$
<i>Volume</i>	5211.29 Å <sup>3</sup>
<i>RDLS</i>	0.0020
<i>Framework density</i>	18.4 T/1000 Å <sup>3</sup>
<i>Ring size (# T-atoms)</i>	10 6 5 4
<i>Channel System</i>	3-dimensional
<i>Secondary Building Unit</i>	5-1

Tabel 2.3 Data zeolit ZSM-5

<i>Chemical Formula</i>	$[\text{Na}_n (\text{H}_2\text{O})_{16}] [\text{Al}_n \text{Si}_{96-n} \text{O}_{192}] \text{-MFI, } n < 27$
<i>Cell Parameters</i>	$a = 20.07 \text{ \AA}$ $b = 19.92 \text{ \AA}$ $c = 13.42 \text{ \AA}$
	$\alpha = 90.0^\circ$ $\beta = 90.0^\circ$ $\gamma = 90.0^\circ$
<i>Framework density</i>	17.9 T/1000 Å <sup>3</sup>
<i>Channel System</i>	{[100] 10 5.1 x 5.5 <-> [010] 10 5.3 x 5.6}*** (3-dimensional)

ZSM-5 memiliki unit pembangun sekunder 5-1 atau disebut unit pentasil. Unit pentasil tersebut kemudian saling berhubungan membentuk rantai pentasil. Pada tahap selanjutnya rantai pentasil

ini akan membentuk kerangka zeolit ZSM-5. Penyusunan kerangka zeolit ZSM-5 diperlihatkan pada Gambar 2.4.



Gambar 2.5 Skema Penyusunan Kerangka Zeolit ZSM-5: struktur tetrahedral  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  atau  $[\text{AlO}_4]^{5-} \rightarrow$  struktur pentasil cincin 5-1  $\rightarrow$  “back bone” pentasil dan  $\rightarrow$  struktur kerangka ZSM-5 tiga dimensi (MFI)

(Gates, 1992).

ZSM-5 adalah salah satu jenis zeolit asam yang mempunyai sisi asam Bronsted dan asam Lewis. Asam Bronsted pada ZSM-5 berasal dari ikatan Si-OH-Al yang terletak didalam rongga, sedangkan asam lewis dihasilkan dari reaksi ion Al pada permukaan padatan (Armaroli, 2006). Oleh karena itu, ZSM-5 memiliki ciri-ciri yang baik, seperti stabilitas termal sangat tinggi, bersifat asam, selektivitas tinggi pada beberapa reaksi konversi hidrokarbon, tidak mudah terdeaktivasi, dan aktivitas dalam reaksi katalitik untuk aplikasi industri. Sehingga, ZSM-5 banyak digunakan dalam proses katalitik petrokimia seperti proses *cracking*, *dewaxing*, konversi metanol menjadi *gasoline*, metanol menjadi olefin, *hydrocracking*, alkilasi benzena, reduksi Nox dan oksidasi parsial metana, isomerisasi dan alkilasi aromatisasi (Dey., dkk., 2013).

## 2.5 Sintesis ZSM-5

ZSM-5 pertama kali disintesis oleh *Mobil Oil Corporation* pada tahun 1972 dan sampai sekarang telah banyak penelitian dilakukan untuk pengembangannya. Hal ini karena kandungan



silika yang tinggi pada ZSM-5 memiliki selektifitas tinggi dan aktifitas katalitik yang unik (Mohamed dkk., 2005).

Secara umum ZSM-5 disintesis dengan metode hidrotermal menggunakan prekursor silika, alumina, kation alkali, air dan templat organik sebagai pengarah struktur. Perbedaan sumber silika akan menghasilkan ZSM-5 yang berbeda. Kebanyakan sumber silika yang digunakan adalah silika komersial dalam bentuk silika gel, koloid, sol, padatan maupun turunan senyawa organik seperti tetraortosilikat (Cundy dkk., 1995; Vempati dkk., 2006; Fouad dkk., 2006; Armaroli dkk., 2006). Tetrapropil amonium hidroksida (TPAOH) atau tetrapropil amonium bromida (TPABr) umumnya digunakan sebagai pengarah struktur untuk sintesis ZSM-5. Namun, amina yang berbeda bukan TPAOH atau TPABr juga telah digunakan sebagai pengarah struktur (Dey., dkk., 2013).

Seperti yang telah dilakukan oleh Grieken dkk. (2000) yang berhasil mensintesis ZSM-5 nanokristalin dengan komposisi molar  $1\text{Al}_2\text{O}_3:60\text{SiO}_2:21,4\text{TPAOH}:650\text{H}_2\text{O}$  secara hidrotermal selama 24 jam. Templat organik yang digunakan adalah TPAOH, aluminium isopropoksida sebagai sumber silika dan ion bebas  $\text{Na}^+$ . ZSM-5 juga berhasil disintesis dengan metode hidrotermal pada suhu  $180^\circ\text{C}$  selama 14 jam dengan komposisi molar  $7\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:31\text{SiO}_2:978\text{H}_2\text{O}$  dan penambahan benih/ $\text{SiO}_2$  sebanyak 7% (Wang, dkk., 2007). Pada tahun 2005, Mohamed dkk. telah mensintesis ZSM-5 dengan berbagai variasi waktu kristalisasi. Proses kristalisasi dilakukan pada suhu  $230^\circ\text{C}$  dengan menggunakan templat organik TPAOH dan natrium aluminat sebagai sumber aluminium serta fumed silica sebagai sumber silika. Dari hasil sintesis ini, kristalinitas optimum ZSM-5 dihasilkan pada waktu kristalisasi 45 jam dengan kristalinitas 97.4% dan menghasilkan kristal berbentuk orthorombik berukuran 55,6 nm.

## 2.6 Metode Hidrotermal

Hidrotermal terbentuk dari kata hidro yang berarti air dan termal yang berarti panas, sehingga dapat diperkirakan metode hidrotermal menggunakan panas dan air yang sifatnya merubah larutan menjadi padatan. Metode ini melibatkan pemanasan reaktan dalam wadah tertutup (*autoclave*) dengan air. Dalam wadah tertutup, tekanan meningkat dan air tetap sebagai cairan. Metoda hidrotermal (penggunaan air sebagai pelarut di atas titik didihnya) harus dilakukan pada sistem yang tertutup untuk mencegah hilangnya pelarut saat dipanaskan di atas titik didihnya. Jika pemanasan air mencapai di atas titik didih normalnya yaitu 373 K, maka disebut “*super heated water*”. Kondisi saat tekanan meningkat di atas tekanan atmosfer dikenal sebagai kondisi hidrotermal. Kondisi hidrotermal terdapat secara alamiah dan beberapa mineral seperti zeolit alam terbentuk melalui proses ini (ismagilov, 2012).

Sintesis hidrotermal merupakan teknik kristalisasi suatu bahan atau material dari suatu larutan dengan kondisi suhu dan tekanan tinggi. Sintesis hidrotermal secara umum dapat didefinisikan sebagai metode sintesis suatu kristal yang sangat ditentukan oleh kelarutan suatu mineral dalam air yang bersuhu (temperatur maksimum pada alat 400 °C) dan bertekanan tinggi (tekanan maksimum pada alat 400 Bar). Proses pelarutan dan pertumbuhan kristalnya dilakukan dalam bejana tertentu yang disebut otoklaf (*autoclave*), yaitu wadah terbuat dari baja yang tahan pada suhu dan tekanan tinggi. Pertumbuhan kristal terjadi karena adanya *gradient temperature* yang diatur sedemikian rupa sehingga pada bagian yang lebih panas akan terjadi reaksi larutan, sedangkan pada bagian yang lebih dingin terjadi proses supersaturasi dan pengendapan kristal. Teknologi ini dikenal dengan istilah metode hidrotermal (Agustinus, 2009).

Metode hidrotermal mempunyai beberapa kelebihan, yaitu (Lee dkk., 2000):

1. Temperatur relatif rendah untuk reaksi



2. Dengan menaikkan temperatur dan tekanan dapat menstabilkan preparasi senyawa dalam keadaan oksidasi yang tidak biasanya
3. Pada kondisi *super-heated water*, oksida logam yang tidak larut dalam air dapat menjadi larut atau bila temperatur dan tekanan tersebut belum mampu, maka dapat ditambahkan garam alkali atau logam yang anionnnya dapat membantu kompleks dengan padatan sehingga padatan menjadi larut
4. Menghasilkan partikel dengan kristalinitas tinggi
5. Kemurnian tinggi
6. Distribusi ukuran partikel yang homogen.

Metode hidrotermal sering digunakan dalam sintesis zeolit. Secara umum tahapan-tahapan sintesis zeolit yaitu:

- a. Bahan yang mengandung silika dan alumina dicampur dengan sumber kation. Biasanya kation yang digunakan memiliki sifat basa, seperti NaOH.
- b. Campuran tersebut menjadi gel kemudian dipanaskan dengan suhu reaksi berkisar 100 °C yang direaksikan dengan autoklaf.
- c. Namun terkadang setelah proses hidrotermal selesai, reaktan masih berbentuk amorf.
- d. Kemudian mengalami induksi sehingga kristalin zeolit sudah mulai terbentuk.
- e. Terakhir, sampai semua reaktan berubah menjadi kristal zeolit.

Secara umum semua proses sintesis ini hanya pada proses pembentukan dan pemutusan ikatan T-O-T yang ditentukan oleh keadaan dalam larutan dan reaktan (Cundy dan Cox, 2005).

## 2.7 Sintesis ZSM-5 Tanpa Templat Organik

ZSM-5 banyak disintesis dengan kation tetrapropilamonium ( $\text{TPA}^+$ ), baik TPAOH maupun TPABr sebagai templat organik (Reding dkk., 2003; Karimi dkk., 2012; Petushkov, 2011). Namun penggunaan kation  $\text{TPA}^+$  banyak menimbulkan permasalahan

diantaranya menimbulkan gas beracun dari proses dekomposisinya, harga yang mahal sehingga meningkatkan biaya produksi, menghasilkan limbah cair yang terkontaminasi senyawa organik dan sulit terdegradasi. Selain itu, proses pelepasan templat organik dalam struktur ZSM-5 melalui kalsinasi dapat mengakibatkan peretakan dan penurunan struktur kisi ZSM-5 (Cheng dkk., 2005; Dey dkk., 2013).

Pada tahun 1981 Grose dan Flanigen untuk pertama kali melaporkan sintesis ZSM-5 tanpa templat organik dengan dan tanpa penambahan benih pada suhu kristalisasi 200 °C selama 68-72 jam. Shiralkar dan Clearfield (1988) melakukan penelitian untuk mempelajari komposisi molar sintesis zeolit pentasil. Dari hasil penelitian ini, ZSM-5 murni dapat dihasilkan pada komposisi molar  $40\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:4,5-6,0\text{Na}_2\text{O}:1500\text{H}_2\text{O}$ . Dijelaskan pula bahwa semakin banyak penambahan  $\text{Na}_2\text{O}$  maka kristal ZSM-5 mengalami penurunan perbandingan Si/Al, hal ini berkaitan dengan kelarutan silika pada alkalinitas tertentu.

Kim dkk. (2004) berhasil mensintesis ZSM-5 tanpa templat organik dalam waktu reaksi yang pendek pada suhu 190 °C, dimana ZSM-5 murni dengan perbandingan molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  sebesar 80 dihasilkan pada kandungan  $\text{Na}_2\text{O}$  yang tinggi. Sementara itu Cheng dkk., (2008) telah mensintesis ZSM-5 berukuran nano pada suhu 180 °C selama 24 jam. Sintesis dilakukan dengan pengadukan berkecepatan tinggi dan pemeraman (*aging*) selama 24 jam dengan sumber silika sol dan sodium aluminat. Campuran sintesis dibuat dengan komposisi molar  $12\text{Na}_2\text{O}:100\text{SiO}_2:2\text{Al}_2\text{O}_3:2500\text{H}_2\text{O}$ . Hasil penelitian Cheng dkk. menunjukkan bahwa pada  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  sebesar 50 dengan kandungan  $\text{Na}_2\text{O}$  rendah diperoleh hasil ZSM-5 yang tidak murni dan saat  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  sebesar 30 diperoleh hasil ZSM-5 yang terkontaminasi oleh mordenit. Dari penelitian Kim dkk. (2004) dan Cheng dkk. (2008) peranan  $\text{Na}_2\text{O}$  dan Si/Al sangat penting dalam pembentukan kristal ZSM-5, peningkatan pembentukan inti dan sebagai pengarah struktur.

Dalam sintesis ZSM-5 tanpa templat beberapa penelitian menggunakan benih (*seed*) untuk membantu pembentukkan kristal dan mengurangi resiko ketidakmurnian kristal ZSM-5 hasil sintesis. Menurut Weitkamp dan Puppe (1999), penambahan benih bertujuan untuk membentuk zeolit metastabil dari campuran sintesis yang memiliki tingkat kejenuhan tinggi sehingga mempercepat pertumbuhan kristal, tetapi tidak berpengaruh terhadap pertumbuhan inti kristal. Vempati dkk., (2006) menjelaskan bahwa selain mempercepat waktu kristalisasi, peranan benih juga mengarahkan pembentukan struktur kristal. Hal ini didukung dengan pernyataan Xue dkk. (2012) bahwa penambahan benih pada sintesis ZSM-5 berfungsi sebagai inti kristal, sehingga kristal baru akan tumbuh pada permukaan benih yang telah ditambahkan. Sementara itu menurut Cundy dan Cox (2005), penambahan benih juga dapat meningkatkan kemurnian dan mengontrol distribusi ukuran kristal hasil sintesis. Oleh sebab itu, peranan benih dalam sintesis zeolit sangatlah penting yaitu untuk memicu pertumbuhan kristal, mempercepat waktu pembentukan kristal, meningkatkan kemurnian kristal, mengarahkan pembentukan struktur dan mengontrol distribusi ukuran kristal.

Sintesis ZSM-5 dengan menggunakan benih telah dilakukan oleh Ren Nam dkk. (2011) dengan komposisi molar  $1,0\text{Al}_2\text{O}_3:100\text{SiO}_2:28\text{Na}_2\text{O}:4000\text{H}_2\text{O}$ . Sintesis dilakukan dengan menambahkan benih silikalit berukuran 260 nm sebanyak 4% massa silika dalam gel sintesis. Proses kristalisasi dilakukan pada suhu 483 K selama 2 jam. Dari hasil variasi alkalinitas ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ ) menunjukkan bahwa pada Si/Al 10-18 dan alkalinitas lebih dari 0,011 menghasilkan silikalit/ZSM-5 berukuran 400-600 nm. Sementara itu Prasetyoko dkk. (2012), melaporkan sintesis ZSM-5 dari bahan alam yaitu abu sekam padi dengan perbandingan molar  $10\text{Na}_2\text{O}:100\text{SiO}_2:2\text{Al}_2\text{O}_3:1800\text{H}_2\text{O}$  pada suhu kristalisasi 175 °C dan menggunakan silikalit sebagai benih. ZSM-5 mulai terbentuk pada waktu kristalisasi 12 jam dan mencapai kristalinitas tertinggi pada 24 jam. Pada waktu kristalisasi lebih dari 48 jam, kristalinitas



ZSM-5 berkurang dan kristal ZSM-5 mulai berubah membentuk fase silika yang lebih stabil, yaitu kuarsa.

## 2.8 Instrumen untuk Karakterisasi ZSM-5

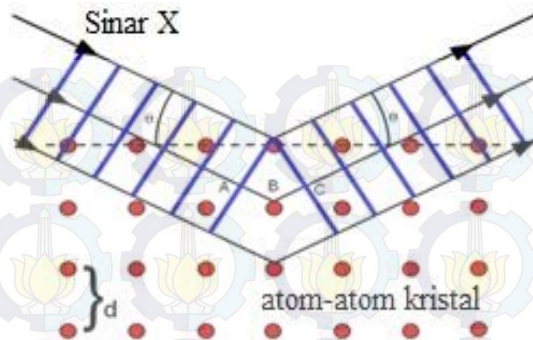
Padatan hasil sintesis dikarakterisasi dengan teknik difraksi sinar-X (XRD) untuk mengetahui struktur, kristalinitas dan komposisi kristal; spektroskopi inframerah digunakan untuk mengidentifikasi vibrasi gugus fungsi padatan dan *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray* (SEM-EDX) digunakan untuk mengetahui morfologi, ukuran partikel dan kandungan unsur dalam sampel.

### 2.8.1 Difraksi Sinar-X (XRD)

*X-ray Diffraction* (XRD) adalah instrumen yang digunakan untuk memperoleh informasi struktur kristal, fasa dan tingkat kristalinitas padatan. Dalam tinjauan kristalografi, kristal merupakan atom-atom dengan susunan rapat dan teratur. Susunan atom dalam kristal menentukan simetri distribusi densitas elektron, ukuran dan struktur kristal. Suatu material kristal mempunyai struktur atom yang khas sehingga mempunyai pola difraksi sinar-X yang berbeda-beda. Oleh karena itu, teknik difraksi sinar-X dapat mengidentifikasi sampel berdasarkan puncak kristal dan pengukuran kisi kristal (Cullity, 1956).

Prinsip difraksi sinar-X yaitu cahaya monokromatik dari sinar-X ditembakkan pada materi kristalin, sehingga mengalami pemantulan (refleksi) dan terdifraksi pada sudut yang berbeda-beda terhadap sinar primer seperti ditunjukkan pada Gambar 2.6.





Gambar 2.6 Skema kerja difraksi sinar-X

Hukum Bragg menyatakan jika suatu berkas sinar-X ditembakkan pada permukaan kristal dengan sudut  $\theta$ , maka sebagian sinar akan dipantulkan oleh lapisan atom-atom dipermukaan kristal tersebut. Sebagian sinar yang tidak dipantulkan akan menembus menuju ke lapisan kedua atom-atom selanjutnya akan melewati lapisan ketiga, keempat dan seterusnya. Kumulatif dari pantulan yang berasal dari pusat kristal-pusat kristal yang berjarak teratur tersebut menghasilkan difraksi sinar.

Menurut Hukum Bragg (Buhrke, 1998),

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad \dots\dots\dots(2.2)$$

dengan:

$\lambda$  = panjang gelombang berkas sinar X yang tergantung dari tabung anoda dari generator penghasil sinar X yang digunakan

$n$  = bilangan bulat yang menyatakan orde pada fraksi menghasilkan terang.

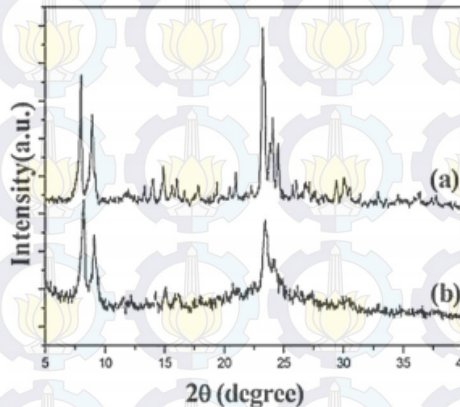
$d$  = jarak bidang

$\theta$  = sudut difraksi (sudut pengukuran dalam derajat)

Difraksi sinar-X hanya dapat terjadi pada saat sinar-X pantulan kristal memiliki sudut yang memenuhi persamaan Bragg. Pada sudut pantul yang tidak memenuhi persamaan Bragg maka akan terjadi interferensi destruktif. Identifikasi spesies dari pola difraksi didasarkan pada posisi garis dalam  $\theta$  dan intensitas

relatifnya harga  $\theta$  ditentukan oleh harga  $d$  dengan bantuan persamaan Bragg, maka harga  $d$  dapat dihitung dari panjang gelombang yang diketahui dan sudut terukur. Intensitas garis tergantung pada jumlah dan jenis pusat atom pemantul yang ada di tiap lapisan. Identifikasi kristal dilakukan secara empiris sehingga perlu data standar harga  $d$  dan garis intensitas kristal tunggal (Skoog, 1980).

Contoh penggunaan difraksi sinar-X pada karakterisasi ZSM-5 ialah seperti yang telah dipublikasikan oleh Chester dan Deruoane (2009) ditunjukkan pada Gambar 2.7.



Gambar 2.7 Hasil karakterisasi XRD zeolit, (a) ZSM-5; (b) ZSM-5 mesopori

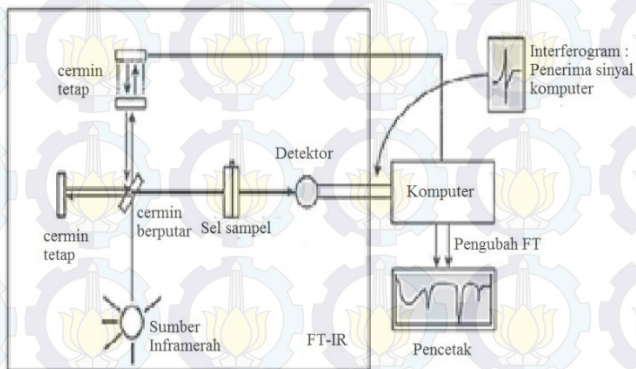
(Chester dan Deruoane., 2009).

Pola difratogram sinar-X ZSM-5 memiliki puncak-puncak yang spesifik, yaitu intensitas puncak yang cukup tinggi pada  $\theta$  7,94; 8,8; 8,9; 23,1 dan 23,98° yang merupakan puncak karakteristik struktur MFI.

### 2.8.2 Spektroskopi Inframerah (FTIR)

Spektroskopi *Fourier Transform Infrared* (FTIR) digunakan untuk mengidentifikasi vibrasi gugus fungsi sampel. Sampel yang digunakan biasanya berupa padatan, cairan, atau gas. Analisis

menggunakan metode spektroskopi inframerah didasarkan fakta bahwa molekul memiliki frekuensi spesifik yang dihasilkan dari vibrasi internal pada atom gugus fungsi. Ketika sampel diletakkan dalam berkas radiasi inframerah, sampel mengabsorpsi radiasi pada frekuensi yang sesuai dengan frekuensi vibrasional molekularnya, sedangkan frekuensi yang lain akan diteruskan. Spektrometer inframerah mengukur frekuensi dari radiasi yang terabsorpsi dan memplot hasil dari energi terabsorpsi terhadap frekuensi. Identifikasi senyawa dapat dilakukan dengan teknik ini karena perbedaan struktur kimia material akan memberikan karakteristik vibrasi dan menghasilkan spektra inframerah yang spesifik, yaitu pada daerah *finger print* untuk tiap-tiap material (Sibilia, 1996). Sebuah diagram skematik dari FTIR ditunjukkan pada Gambar 2.8



Gambar 2.8 Skema diagram alat FTIR

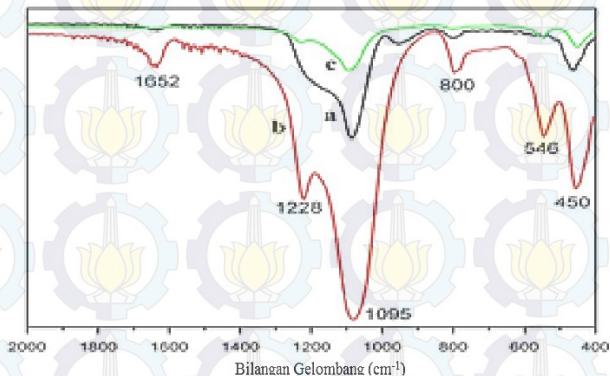
(Pavia dkk., 2000).

Cara kerja alat FTIR: sinar inframerah dengan frekuensi beragam dari sumber sinar dilewatkan interferometer. Setelah melewati sampel, sinyal yang terukur berupa interferogram. Sinyal yang dihasilkan diolah menggunakan metode matematika *Fourier Transform*, sehingga diperoleh spektrum yang sama dengan spektrum yang dihasilkan dari spektroskopi inframerah konvensional. Hasil analisis FTIR berupa spektra serapan sinar



inframerah yang dapat ditampilkan dalam bentuk bilangan gelombang terhadap absorbansi atau transmitansi (Mukamel, 2000).

Gambar 2.9 menunjukkan contoh spektra inframerah ZSM-5 yang dilakukan oleh Yang dkk. pada tahun 2011. Pada Gambar 2.9 spektra inframerah sampel ZSM-5 memiliki puncak pada bilangan gelombang 1224, 1150-1050, 795, 550, dan 445  $\text{cm}^{-1}$ . Puncak pada 1224  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi ulur asimetri eksternal ikatan T-O-T, puncak pada 1150-1050  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi ulur asimetri internal ikatan T-O-T, puncak pada 795  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi ulur simetri eksternal ikatan T-O-T, puncak pada 445  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi tekuk T-O, dengan T adalah atom Silikon atau Aluminium dan puncak pada 550  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi *framework* cincin lima yang merupakan karakteristik struktur zeolit tipe MFI (Yang dkk., 2011).



Gambar 2.9 Spektra FTIR dari ZSM-5

(Yang dkk., 2011).

### 2.8.3 Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray (SEM-EDX)

Pengamatan dengan SEM-EDX digunakan untuk mengetahui morfologi dan mengukur kandungan unsur permukaan sampel. Pertama-tama suatu berkas elektron dengan tegangan 2-30 kV

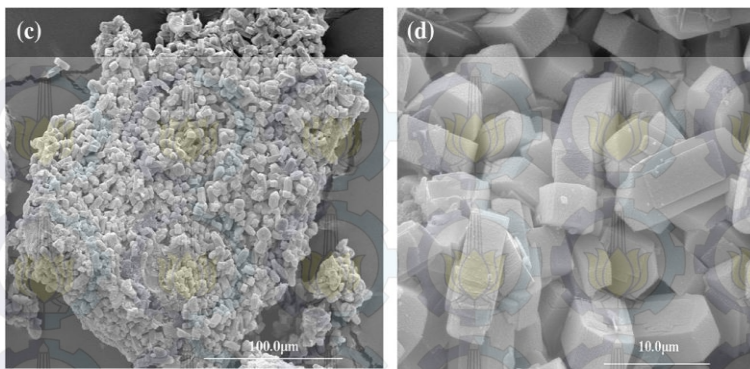


yang telah melewati lensa elektromagnetik ditembakkan pada permukaan sampel kemudian disinkronisasi dengan berkas sinar dari tabung katoda. Pancaran elektron yang telah melalui sampel akan terpendar dan menghasilkan sinyal yang akan dideteksi oleh detektor elektron selanjutnya dikirim ke layar untuk menghasilkan gambar. Secara umum instrumen SEM memiliki pembesaran 20x sampai 100.000x (Whyman, 1996).

SEM dapat digunakan dengan sampel berupa logam, keramik, komposit dan materi biologis. Selain itu, dapat pula digunakan pada material konduktif dan semikonduktif. Material yang tidak dapat menghantarkan listrik dapat dipotret oleh SEM dengan teknik penyiapan tertentu. Teknik penyiapan sampel yang umum adalah dengan melapisi sampel dengan lapisan tipis material konduktif, seperti lapisan emas-paladium (Au: 80% dan Pd: 20%).

Analisa EDX didasarkan pada interaksi radiasi elektromagnetik dengan suatu materi. EDX merupakan instrumen yang dapat mengukur pancaran sinar-X yang dihasilkan dari penembakan materi oleh suatu elektron. Analisa kuantitatif suatu sampel dilakukan dengan menentukan energi sinar-X dari materi yang tereksitasi oleh tembakan elektron. Sampel yang tertembak oleh suatu elektron akan memancarkan sinar-X dengan jumlah dan energi tertentu yang akan dianalisis menggunakan EDX. Energi dari sinar-X ini menunjukkan perbedaan energi antar kedua kulit suatu unsur, sehingga analisis ini dapat menentukan komposisi unsur dari sampel (Behera, 2009).

Morfologi ZSM-5 hasil sintesis dari kaolin hasil kalsinasi yang dilakukan Feng dkk. (2009) didominasi dengan bentuk seperti heksagonal seperti yang terlihat pada Gambar 2.10.



Gambar 2.10 Hasil Karakterisasi SEM dari ZSM-5  
(Feng dkk., 2009).

## **BAB III**

### **METODOLOGI PERCOBAAN**

Pada penelitian ini dilakukan sintesis ZSM 5 secara langsung dari kaolin tanpa templat organik. Padatan hasil sintesis dikarakterisasi dengan difraksi sinar-X (XRD), spektroskopi inframerah (FTIR) dan *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray* (SEM-EDX).

#### **3.1 Alat dan Bahan**

##### **3.1.1 Alat dan Instrumentasi**

Peralatan yang digunakan adalah peralatan gelas, neraca analitik, indikator pH universal, oven, kurs porselen, *sentrifuge*, *magnetic stirrer*, dan peralatan autoklaf *stainless steel*. Selain itu juga digunakan instrumentasi: XRD JOEL JDX-3530 *X-ray Diffractometer*, FTIR Shimadzu Instrument Spectrum One 8400S, SEM FEI Inspect S25 dan EDX EDAX AMETEX.

##### **3.1.2 Bahan**

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah NaOH (Merck, 99%), LUDOX (Aldrich, 30% Si dalam air), Kaolin Bangka Belitung (45,86% SiO<sub>2</sub> dan 22% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Benih ZSM-5 dan aquademineral.

#### **3.2. Prosedur Kerja**

##### **3.2.1 Sintesis ZSM-5**

Dalam penelitian ini disintesis ZSM-5 secara langsung dari kaolin tanpa templat organik dengan variasi rasio molar H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> yaitu 15, 25, 30, dan 35. Bahan-bahan yang digunakan adalah kaolin sebagai sumber silika (SiO<sub>2</sub>) dan alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sedangkan LUDOX digunakan sebagai sumber silika tambahan. NaOH digunakan sebagai agen mineralisasi dan sumber ion Na<sup>+</sup> serta aquademineral digunakan sebagai sumber H<sub>2</sub>O. Sementara itu, benih yang digunakan adalah silikalit yang memiliki struktur



dasar zeolit yang sama yaitu *Mordenite Framework Inverted* (MFI).

Metode sintesis disesuaikan dengan prosedur yang telah dilaporkan Prasetyoko dkk., (2012) dengan komposisi perbandingan molar  $10\text{Na}_2\text{O}:120\text{SiO}_2:2\text{Al}_2\text{O}_3:1800\text{H}_2\text{O}$ . Aquademineral ditimbang sesuai komposisi dan dibagi menjadi dua bagian. NaOH 0,8 g ditambahkan ke dalam setengah bagian aquademineral pertama lalu diaduk sampai larut sempurna. Kaolin 0,9269 g ditambahkan kedalam larutan NaOH tersebut sambil diaduk. Pada campuran berwarna putih tersebut ditambahkan LUDOX 22,6166 g secara perlahan dan diaduk dengan kecepatan 400 rpm. Setelah penambahan LUDOX selesai dan larutan telah homogen, ditambahkan setengah bagian aquademineral yang kedua. Kemudian campuran diaduk dengan kecepatan 550 rpm selama 8 jam. Setelah pengadukan, campuran diperam (*aging*) selama 12 jam pada suhu ruang. Dalam campuran hasil pemeraman, ditambahkan benih ZSM-5 sebanyak 0,085 g (1% massa padatan dalam campuran), diaduk selama 30 menit, dan dimasukkan dalam autoklaf *stainless steel* untuk dilakukan proses hidrotermal pada suhu 175 °C dengan waktu kristalisasi 24 jam. Padatan hasil hidrotermal dicuci dengan aquademineral untuk penetralan pH dan dikeringkan dalam oven bersuhu 110 °C selama 12 jam.

### **3.3 Karakterisasi**

#### **3.3.1 Difraksi Sinar-X (XRD)**

Analisis menggunakan difraksi sinar-X untuk mengetahui struktur, fasa dan tingkat kristalinitas hasil sintesis. Padatan dianalisis dengan difraksi sinar X (XRD) JOEL JDX-3530 *X-ray Diffractometer* menggunakan radiasi Cu K  $\alpha$  ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ) pada 40 kV dan 30 mA. Analisis dilakukan pada  $2\theta = 5\text{--}50^\circ$  dengan kecepatan *scanning* 0,04°/detik.

Tingkat kristalinitas dihitung dengan difraktogram XRD ZSM-5 komersil sebagai referensi dengan membandingkan puncak



pada  $2\theta = 22,5-25^\circ$  (Wang dkk., 2007). Tingkat kristalinitas dinyatakan dalam persentase dengan rumus:

$$\% \text{ Kristalinitas} = \frac{\text{tinggi puncak sampel}}{\text{tinggi puncak referensi}} \times 100\% \dots\dots\dots(3.1)$$

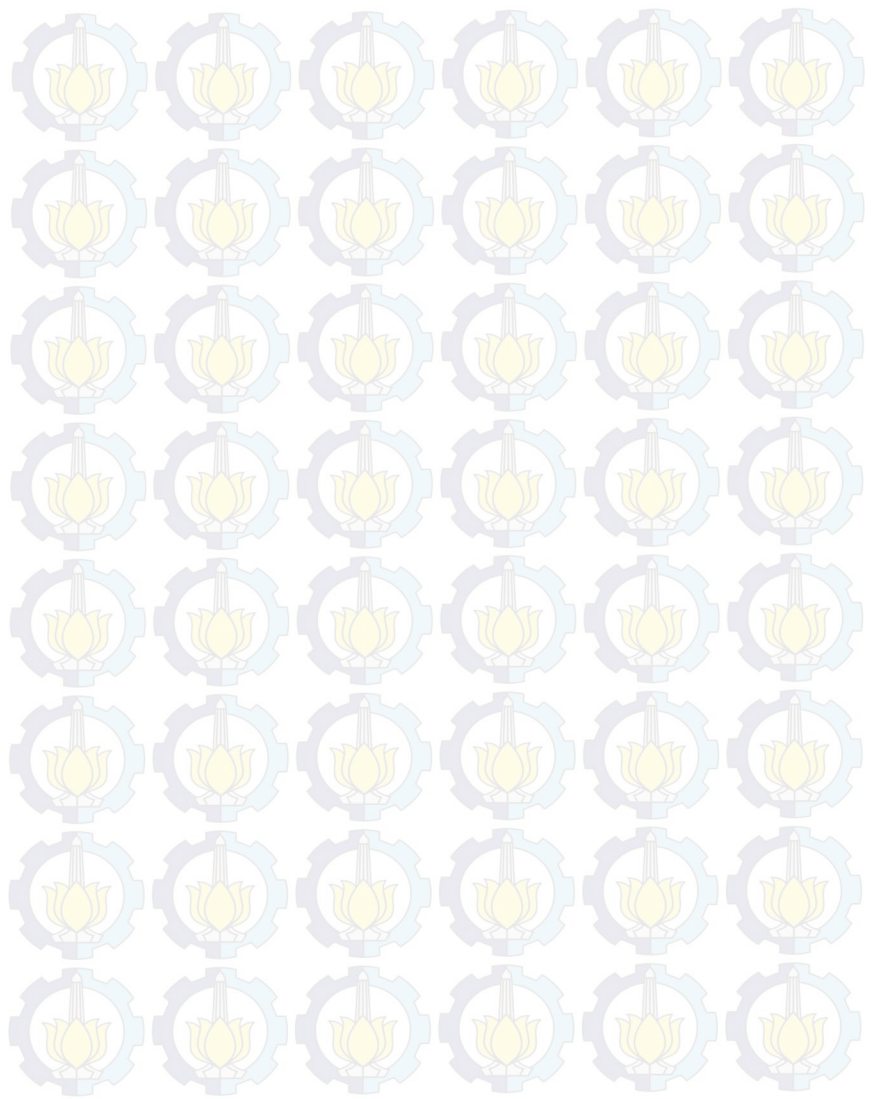
### 3.3.2 Spektroskopi Inframerah

Padatan ZSM-5 hasil sintesis dikarakterisasi dengan spektroskopi inframerah (FTIR Shimadzu Instrument Spectrum One 8400S). Analisis dilakukan dengan metode pellet KBr dan spektrum diukur pada bilangan gelombang  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ . Hasil spektra inframerah dapat digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsi dalam material, menentukan komposisi campuran, dan membantu memberikan informasi dalam memperkirakan struktur molekul.

### 3.3.3 *Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive X-ray (SEM-EDX)*

Analisis SEM-EDX (SEM FEI Inspect S25 dan EDX EDAX AMETEX) digunakan untuk mengetahui morfologi dan kandungan unsur yang terdapat pada padatan hasil sintesis. Sebelum dilakukan analisis, sampel terlebih dahulu diletakkan pada alas *carbon tape* dan dilakukan proses coating dengan Pd/Au selama 15 menit pada tekanan  $6 \times 10^{-2} \text{ mBar}$ .

***“ Halaman ini sengaja dikosongkan “***



## **BAB IV**

### **HASIL DAN PEMBAHASAN**

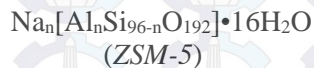
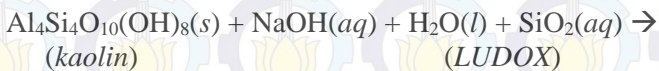
Pada penelitian ini telah dilakukan sintesis ZSM-5 dengan metode hidrotermal. ZSM-5 disintesis secara langsung dari kaolin tanpa templat organik, namun menggunakan benih ZSM-5 sebagai pengarah pembentukan kristal dengan struktur MFI. Sebagaimana telah diketahui bahwa baik ZSM-5 maupun silikalit merupakan zeolit dengan struktur MFI (Treacy dan Higgins, 2011). Transformasi kaolin menjadi ZSM-5 dipelajari dari variasi rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  sebesar 15, 25, 30, dan 35 pada suhu kristalisasi  $175^\circ\text{C}$  selama 24 jam. Padatan hasil sintesis dikarakterisasi dengan difraksi sinar-X (XRD) untuk mengetahui struktur, kristalinitas dan fasa kristal; vibrasi gugus fungsi dianalisis dengan spektroskopi inframerah (FTIR), sedangkan morfologi dan kandungan unsur diamati dan diukur dengan *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray* (SEM-EDX).

#### **4.1 Sintesis ZSM-5**

Pada penelitian ini telah berhasil disintesis ZSM-5 secara langsung dari kaolin tanpa templat organik dengan benih ZSM-5. Sintesis dilakukan dengan perbandingan komposisi molar  $10\text{Na}_2\text{O}:120\text{SiO}_2:2\text{Al}_2\text{O}_3:n\text{H}_2\text{O}$  dengan  $n$  sebagai variasi mol dan benih ZSM-5 sebanyak 1% massa padatan dalam campuran sintesis. Prekursor yang digunakan adalah kaolin sebagai sumber alumina dan silika; silika sol (LUDOX) sebagai sumber silika tambahan; NaOH sebagai sumber ion  $\text{Na}^+$  dan agen mineralisasi; benih ZSM-5 untuk memicu pembentukan kristal dengan struktur MFI dan aquademineral sebagai sumber  $\text{H}_2\text{O}$ . Tahapan sintesis meliputi hidrolisis, gelasi, pemeraman dan kristalisasi.

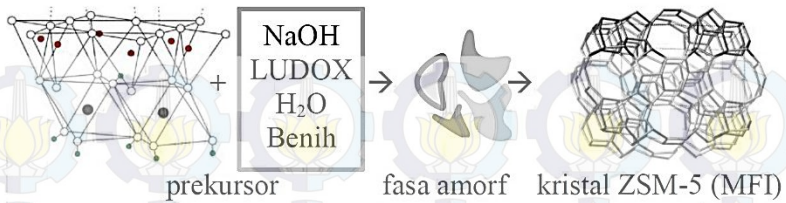
Aquademineral ditimbang sesuai perbandingan dan dibagi menjadi dua bagian. NaOH dilarutkan ke dalam setengah bagian aquademineral pertama lalu diaduk sampai larut sempurna. Kemudian kaolin ditambahkan secara perlahan ke dalam larutan NaOH tersebut sambil diaduk. Kemudian silika sol (LUDOX)

ditambahkan perlahan dan diaduk dengan kecepatan 400 rpm. Pada saat penambahan LUDOX, campuran menjadi sangat kental lalu ditambahkan setengah bagian aquademineral yang kedua sambil terus diaduk. Kemudian campuran diaduk dengan kecepatan 550 rpm selama 8 jam pada suhu ruang untuk menghomogenkan campuran sehingga distribusi dan komposisi setiap bagian campuran menjadi rata. Pada proses ini terjadi tahap hidrolisis dan gelasi yang menghasilkan gel putih kental. Selanjutnya proses pemeraman (aging) dilakukan selama 12 jam, pada proses pemeraman terjadi penataan ulang ikatan dan struktur kimia dari fasa padat dan cair (Weitkamp dan Puppe, 1999). Setelah pemeraman, campuran ditambahkan benih ZSM-5 sebanyak 1% massa padatan dalam campuran sintesis lalu diaduk selama 30 menit untuk meratakan distribusi benih ZSM-5. Setelah selesai, campuran dimasukkan autoklaf *stainless steel* untuk dilakukan proses kristalisasi melalui metode hidrotermal. Hidrotermal dilakukan dalam oven bersuhu 175 °C selama 24 jam. Secara umum reaksi yang terjadi pada sintesis ZSM-5 adalah:



Reaksi diatas terjadi pada lingkungan tertutup dan suhu tinggi dengan peranan pelarut air yang disebut sebagai metode hidrotermal. Keadaan tertutup dimaksudkan agar komposisi reaktan tidak berkurang. Pada proses hidrotermal ini, terjadi reaksi kondensasi yang memungkinkan adanya pembentukan ikatan-ikatan baru diantaranya seperti ikatan antar atom Si, Al-O-Si, Al (T-O-T) (Cundy dan Cox, 2005). Adapun skema sintesis ZSM-5 yang terjadi adalah sebagai berikut:





Gambar 4.1 Skema sintesis ZSM-5

Padatan hasil hidrotermal dicuci dengan aquademineral sampai pH netral dimana pH awal yaitu 12. Setelah netral, padatan putih hasil sintesis dikeringkan dalam oven bersuhu 110 °C selama 12 jam untuk menghilangkan sisa air setelah proses pencucian.

## 4.2 Karakterisasi ZSM-5

### 4.2.1 Difraksi Sinar-X (XRD)

ZSM-5 hasil sintesis dikarakterisasi dengan difraksi sinar-X (XRD) JOEL JDX-3530 *X-ray Diffractometer* dengan sumber radiasi Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) pada  $2\theta$  antara 5-40°. Karakterisasi difraksi sinar-X (XRD) digunakan untuk mengetahui struktur, fasa dan kristalinitas kristal. Kristalinitas dihitung sesuai persamaan 3.1 dengan membandingkan puncak spesifik pada  $2\theta$  22,5-25° menggunakan difraktogram XRD benih ZSM-5 sebagai pembanding. Pola difraktogram XRD benih ZSM-5, ZSM-5 dengan rasio molar H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> sebesar 15, 25, 30, dan 35 ditunjukkan pada Gambar 4.2.

Difraktogram Kaolin Bangka Belitung pada Gambar 4.2 (a) menunjukkan puncak-puncak pada  $2\theta$  12,32; 19,87; 20,34; 24,85; 26,61; 34,95; 35,40; 35,91; 38,37 dan 39,22°. Hasil ini didukung oleh laporan Alkan dkk., (2005), difraktogram XRD kaolin memiliki puncak tajam kaolinit pada  $2\theta$  12,3 dan 24,8° serta puncak kecil diantara  $2\theta$  20,5° dan 35-38,5°. Nisaa (2011), melaporkan bahwa difraktogram Kaolin Bangka Belitung memiliki puncak khas pada  $2\theta$  12,36° dan 24,88° yang merupakan puncak dari kaolinit. Kaolinit merupakan kandungan utama dari kaolin. Selain itu, mineral lain yang lazim terkandung dalam kaolin adalah

kuarsa, besi, mika, feldspar, smektit, bauksit, rutil, anatase, grafit dan montmorilonit.

Difraktogram XRD sampel ZSM-5 rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  35 (Gambar 4.2 (g)) menunjukkan fasa amorf ditandai dengan adanya *hump* pada  $2\theta$  17-33°, sedangkan difraktogram XRD kaolin memiliki puncak yang tajam. Hal ini mengindikasikan bahwa kaolin sebagai prekursor telah larut membentuk silika amorf dengan kondisi rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  sebesar 35 tersebut setelah melalui proses hidrotermal selama 24 jam. Tetapi pada difraktogram XRD sampel ZSM-5 dengan rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  35 juga terlihat adanya pertumbuhan kristal ZSM-5 (tahap awal nukleasi) yang ditandai dengan mulai munculnya puncak kecil pada  $2\theta$  7,9; 8,7 dan 23,13°. Maka dapat disimpulkan bahwa pada sampel ZSM-5 dengan rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  sebesar 35 masih berada pada tahap awal pembentukan kristal ZSM-5.

Gambar 4.2 (e-f) merupakan difraktogram XRD sampel ZSM-5 rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  15, 25 dan 30 dengan pola puncak-puncak pada  $2\theta$  sekitar 7,89; 8,82; 23,03; 23,21; 23,61; 23,81 dan 24,34°. Berdasarkan difraktogram XRD ketiga sampel tersebut, terlihat memiliki pola puncak pada  $2\theta$  yang sama. Hal ini menunjukkan bahwa ketiga sampel ini memiliki fasa yang sama. Berdasarkan *Collection of Simulation XRD Powder Patterns for Zeolites* (Treacy dan Higgins, 2011) pola puncak-puncak pada  $2\theta$  7,94; 8,8; 8,9; 23,1 dan 23,98° merupakan tipe struktur zeolit MFI maka dapat disimpulkan sampel ZSM-5 rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  15, 25 dan 30 memiliki struktur MFI.

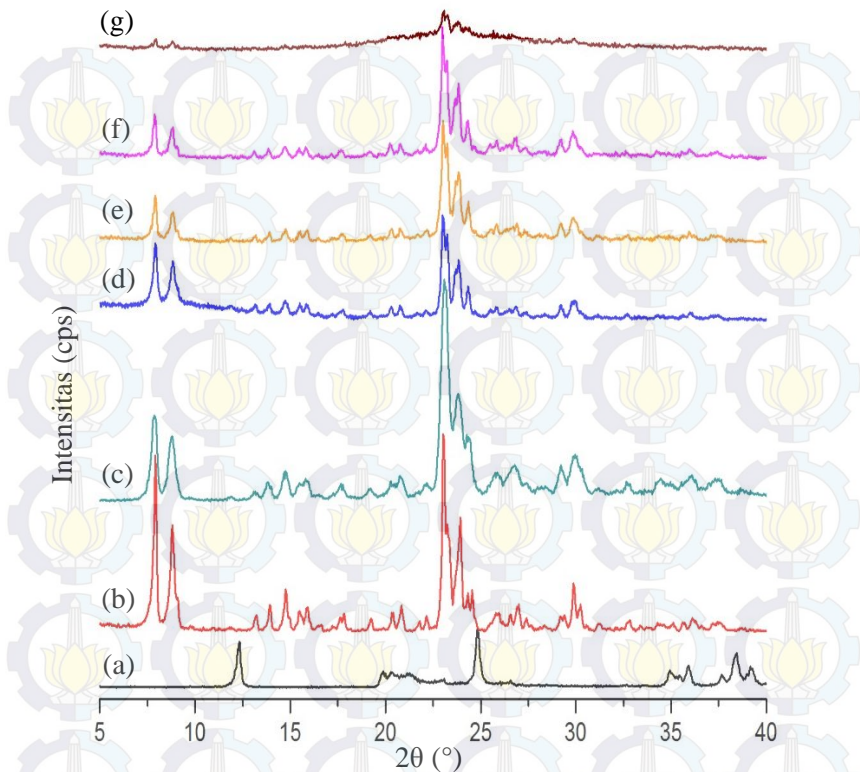
Selain pola puncak pada  $2\theta$  yang sama, bentuk difraktogram XRD sampel ZSM-5 rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  15, 25 dan 30 menunjukkan puncak-puncak tajam dengan intensitas tinggi sehingga dapat disimpulkan bahwa ketiga sampel ini merupakan padatan yang kristalin. Oleh karena itu, untuk mengetahui tingkat kristalinitas sampel ZSM-5 maka dilakukan perhitungan kristalinitas menggunakan persamaan 3.1 dengan difraktogram ZSM-5 komersil sebagai pembanding. Hasil perhitungan kristalinitas disajikan pada Tabel 4.1.

Tabel 4.1 Intensitas dan kristalinitas puncak-puncak difraktogram sinar-X sampel ZSM-5 dengan variasi rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$

2 $\theta$ (°)	Intensitas (cps)			
	15	25	30	35
7,89-7,96	644,97	370,04	351,61	64,88
8,82-8,86	514,07	232,83	234,38	56,54
23,02-23,17	904,65	1006,35	1077,95	154,51
23,21-23,27	745,25	804,71	809,89	-
23,61-23,80	479,24	-	451,02	101,32
23,81-23,87	530,97	576,40	619,35	-
24,34-24,37	307,18	330,73	305,16	-
Kristalinitas	49,88%	55,49%	59,44%	8,52%

Berdasarkan hasil perhitungan kristalinitas yang ditunjukkan pada Tabel 4.1, sampel dengan rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  sebesar 30 memiliki kristalinitas tertinggi yaitu 59,44%. Kristalinitas sampel meningkat seiring dengan penambahan jumlah mol  $\text{H}_2\text{O}$ , namun mengalami penurunan yang drastis pada sampel dengan rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  sebesar 35. Hal ini seperti yang dijelaskan oleh Barrer (1982); Prasetyoko dkk. (2012) bahwa dalam sistem larutan silika amorf pada suhu tinggi akan cenderung membentuk kristal yang stabil. Maka dimungkinkan ZSM-5 pada rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  sebesar 35 tidak cukup basa untuk memecah struktur kristal prekursor sehingga hanya menghasilkan sedikit kristal ZSM-5. Oleh karena itu, pada penelitian ini rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  sangat berpengaruh terhadap pembentukan kristal ZSM-5 dimana rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  yang optimum untuk memperoleh kristalinitas yang tinggi ialah sebesar 30 pada suhu 175 °C dan menghasilkan padatan dengan kristalinitas sebesar 59,44%.





Gambar 4.2 Pola difraktogram sinar-X sampel (a) kaolin, (b) benih ZSM-5, (c) ZSM-5 komersil dan ZSM-5 dengan rasio molar  $H_2O/SiO_2$  (d) 15, (e) 25, (f) 30, dan (g) 35.

#### 4.2.2 Spektroskopi Inframerah (FTIR)

Analisis spektroskopi inframerah berfungsi untuk mengetahui vibrasi gugus fungsi dalam padatan hasil sintesis. Gambar 4.3 menunjukkan spektra inframerah dari sampel (a) kaolin, (b) benih ZSM-5, ZSM-5 dengan rasio molar  $H_2O/SiO_2$  (c) 15, (d) 25, (e) 30, dan (f) 35.

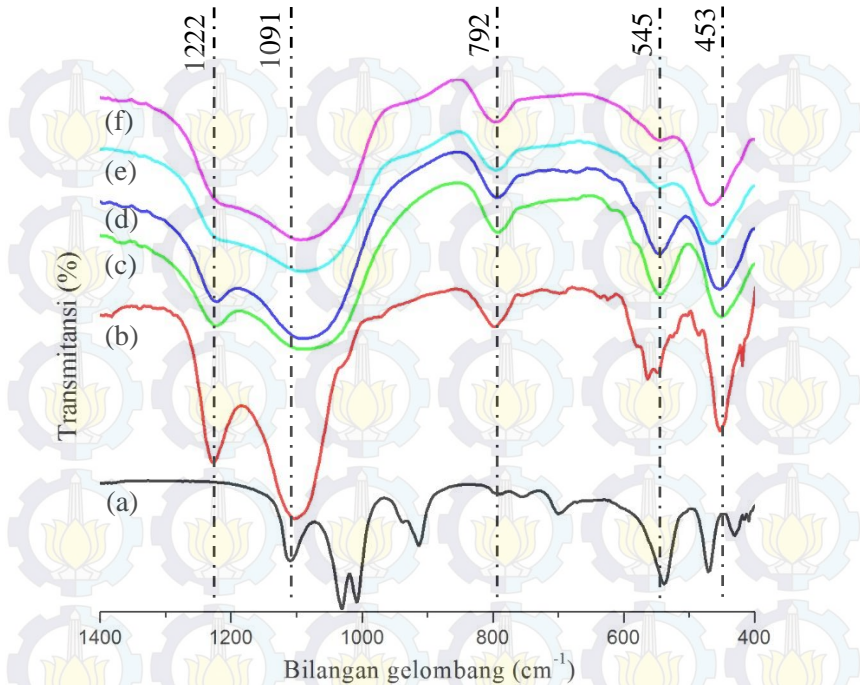
Spektra inframerah kaolin pada Gambar 4.3 (a) menunjukkan puncak pada bilangan gelombang 429, 468, 540, 697, 757, 789,



917, 1031 dan  $1108\text{ cm}^{-1}$ . Menurut Chandrasekhar (1996) spektra inframerah kaolin muncul pada bilangan gelombang  $540\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi ikatan Al-O pada  $\text{Al}[\text{O}(\text{OH})]_6$ ; 789 dan  $914\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi ikatan (Al-O)-H pada  $\text{Al}[\text{O}(\text{OH})]_6$ ; 430, 693, 752, 794, 1035, 1096 dan  $1114\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi ikatan Si-O pada  $\text{SiO}_4$ . Alkan dkk. (2005) menjelaskan bahwa puncak pada  $1115$  dan  $1008\text{ cm}^{-1}$  dihasilkan dari vibrasi ulur ikatan Si-O; puncak pada 795 dan  $755\text{ cm}^{-1}$  dari vibrasi ikatan Si-O-Si; puncak pada 755 dan  $697\text{ cm}^{-1}$  dari vibrasi ikatan Al-O-H serta puncak pada  $469\text{ cm}^{-1}$  dan  $430\text{ cm}^{-1}$  dari vibrasi ikatan Si-O.

Berdasarkan Gambar 4.3 terlihat bahwa puncak kaolin pada bilangan gelombang 429, 468, 697, 757, 917, 1031 dan  $1108\text{ cm}^{-1}$  tidak muncul pada spektra inframerah sampel ZSM-5 rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  15 (Gambar 4.3 (c)). Hal ini menunjukkan bahwa ikatan-ikatan kaolin telah mengalami pemutusan dan mulai membentuk ikatan baru.

Spektra inframerah sampel ZSM-5 pada Gambar 4.3 (c-f) menunjukkan lima puncak pada bilangan gelombang sekitar 453, 545, 792, 1091 dan  $1222\text{ cm}^{-1}$ . Berdasarkan penelitian sebelumnya, ZSM-5 memiliki lima puncak spesifik yaitu pada bilangan gelombang sekitar:  $1221\text{ cm}^{-1}$  dan  $1102\text{ cm}^{-1}$  dihasilkan dari vibrasi ulur asimetri ikatan T-O-T,  $796\text{ cm}^{-1}$  dari vibrasi ulur simetri ikatan T-O-T,  $546\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi *framework* pada cincin pentasil yang merupakan karakteristik dari struktur zeolit tipe MFI dan  $450\text{ cm}^{-1}$  hasil dari vibrasi tekuk ikatan T-O-T, dimana T adalah atom Si atau Al (Armaroli dkk., 2006). Ali dkk. (2011) telah melaporkan bahwa puncak pada  $1090\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi ulur asimetri dari tetrahedral  $\text{SiO}_4$ ; puncak  $795\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi ulur simetri dari tetrahedral  $\text{SiO}_4$ ; puncak  $545\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan ikatan eksternal dari tetrahedral dengan struktur kerangka; dan puncak pada  $455\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi tekuk ikatan Si-O. Puncak pada  $1224\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya pori dengan saluran tiga dimensi yang diakibatkan karena adanya vibrasi ulur asimetri ikatan eksternal  $\text{TO}_4$ . Oleh karena itu, dapat disimpulkan keempat sampel telah membentuk kristal ZSM-5.



Gambar 4.3 Spektra inframerah sampel (a) kaolin, (b) benih ZSM-5, ZSM-5 dengan rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  (c) 15, (d) 25, (e) 30, dan (f) 35.

Berdasarkan Gambar 4.3 (c-f), puncak spektra inframerah ZSM-5 pada bilangan gelombang sekitar  $543 \text{ cm}^{-1}$  dari sampel ZSM-5 15 memiliki persentase transmitansi paling kecil sedangkan sampel ZSM-5 35 memiliki persentase transmitansi paling tinggi dan mulai menurun pada sampel ZSM-5 30 dan ZSM-5 25. Menurut Armaroli dkk. (2006) puncak pada  $546 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan tipe struktur MFI. Telah diketahui bahwa ZSM-5 merupakan zeolit dengan struktur MFI (Treacy dan Higgins, 2001). Hal yang sama juga dilaporkan oleh Somani dkk. (2003) bahwa meningkatnya puncak pada bilangan gelombang  $550 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan bahwa konsentrasi dari struktur MFI semakin tinggi. Hasil ini sesuai

karakterisasi XRD keempat sampel, bahwa sampel ZSM-5 dengan rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  35 memiliki *hump* pada  $2\theta$  sekitar  $17\text{--}33^\circ$  yang menunjukkan kristalinitas sampel masih sangat rendah atau sampel banyak mengandung fasa amorf. Kemudian, nilai kristalinitas tertinggi terjadi pada sampel dengan rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  30 dan mulai menurun pada sampel dengan rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  25 dan 15.

Menurut Dong dan Hung, (2003); Ali dkk. (2011) puncak pada  $1229\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya saluran pori berbentuk 3 dimensi. Seperti juga dijelaskan oleh Ali dkk. (2003) bahwa puncak pada  $1219\text{ cm}^{-1}$  dan  $542\text{ cm}^{-1}$  merupakan puncak yang membedakan ZSM-5 dari zeolit lainnya, karena adanya vibrasi struktur MFI. Oleh karena itu, dapat disimpulkan bahwa sampel ZSM-5 dengan rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  35 memiliki struktur kristal ZSM-5 yang sedikit dan masih berada pada tahap awal nukleasi sehingga puncak pada bilang gelombang 543 dan  $1218\text{ cm}^{-1}$  tidak tajam. Puncak-puncak sampel ZSM-5 dengan variasi rasio molar 15, 25, 30 dan 35 ditunjukkan pada Tabel 4.2.

Tabel 4.2 Bilangan gelombang dalam  $\text{cm}^{-1}$  spektra inframerah sampel ZSM-5 dengan variasi rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$

Sampel	Vibrasi Ulur Asimetri		Vibrasi Ulur Simetri	Struktur Pentasil	Vibrasi Tekuk T-O-T
15	1222	1091	792	545	449
25	1222	1089	792	545	453
30	1336	1091	794	545	464
35	1334	1093	794	543	466

#### 4.2.3 *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray (SEM-EDX)*

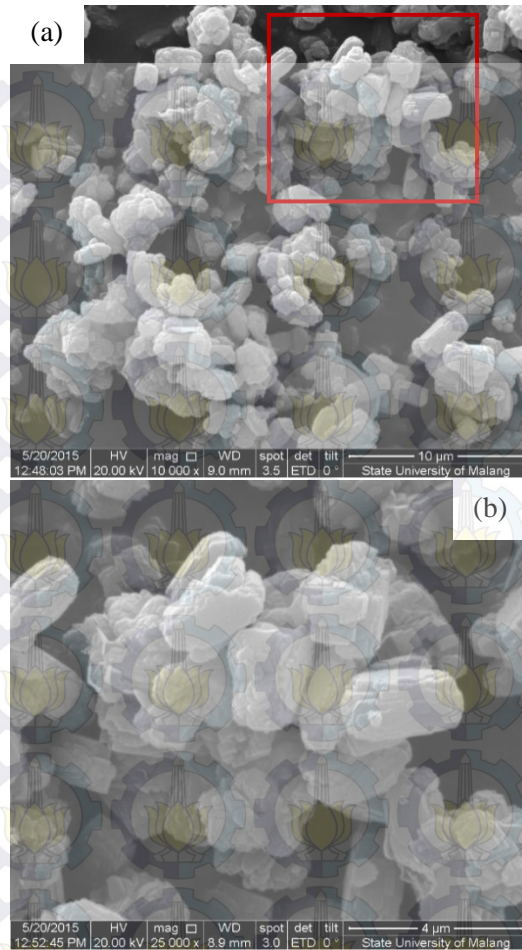
Pengamatan dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) digunakan untuk mengetahui morfologi dan ukuran kristal sampel dengan dilengkapi *Energy Dispersive X-ray* (EDX) untuk mengetahui kandungan unsur-unsur yang terdapat pada sampel.



Sampel ZSM-5 dengan rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  15 diperlihatkan pada Gambar 4.4. Gambar 4.4 (a) merupakan sampel ZSM-5 15 yang memiliki morfologi berupa agregat dengan bentuk siku yang tidak tajam dengan bentuk beragam dan panjang sekitar  $2,684\ \mu\text{m}$ . Hasil ini sesuai dengan data difraksi sinar-X dan spektroskopi inframerah. Bahwa pada sampel ZSM-5 dengan rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  15 memiliki struktur ZSM-5 dan pada hasil spektroskopi inframerah memiliki puncak tajam pada bilangan gelombang  $545\ \text{cm}^{-1}$  yang merupakan puncak framework ZSM-5 serta terdapat puncak pada bilangan gelombang  $1222\ \text{cm}^{-1}$ . Kemudian, pada sampel ZSM-5 dengan rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  25 dan 30 memiliki morfologi berupa agregat dengan bentuk siku yang lebih tajam. Sedangkan sampel ZSM-5 dengan rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  35 memiliki struktur ZSM-5 namun banyak terdapat fasa amorf.

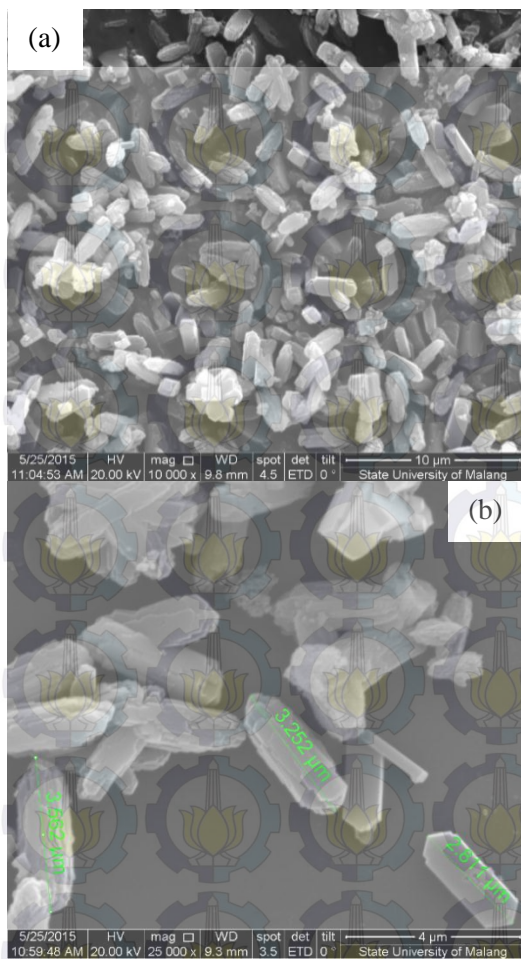
Hasil SEM sampel ZSM-5 dengan rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  30 pada pembesaran lain ditunjukkan pada Gambar 4.6. Gambar 4.6 menunjukkan agregat kristal berbentuk persegi panjang dengan bentuk siku yang lebih tajam. Hasil ini sesuai dengan karakterisasi menggunakan teknik XRD, bahwa sampel ZSM-5 dengan rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  30 memiliki kristalinitas paling tinggi, yaitu 59,44%.





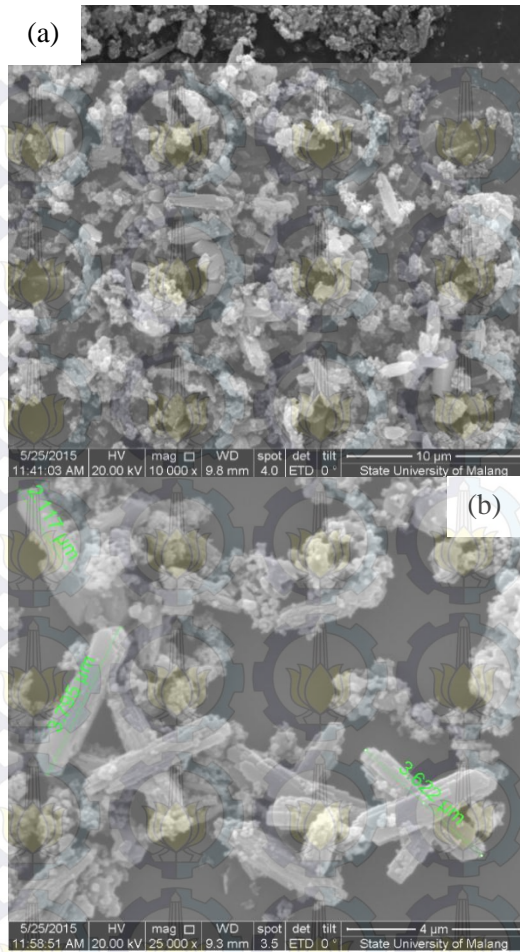
Gambar 4.4 Morfologi sampel ZSM-5 dengan rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  15 pembesaran (a) 10.000 kali dan (b) 25.000 kali

Hasil SEM sampel ZSM-5 dengan rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  25 ditunjukkan pada Gambar 4.5. Pada Gambar 4.5 banyak terdapat partikel dengan agregat kristal berbentuk persegi panjang dengan bentuk siku yang cukup tajam dan panjang sekitar 2,811-3,562  $\mu\text{m}$ .



Gambar 4.5 Morfologi sampel ZSM-5 dengan rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  25 pembesaran (a) 10.000 kali dan (b) 25.000 kali

Hasil SEM sampel ZSM-5 dengan rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  30 ditunjukkan pada Gambar 4.6 yang terlihat adanya kristal besar berbentuk persegi panjang dengan panjang sekitar 2,117-3,795  $\mu\text{m}$  namun terdapat fasa amorf.



Gambar 4.6 Morfologi sampel ZSM-5 dengan rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  30 pembesaran (a) 10.000 kali dan 25.000 kali

Pengukuran dengan teknik EDX dilakukan pada sampel ZSM-5 dengan rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  15, 25, dan 30 pada kristal-kristal dengan morfologi yang berbeda. Gambar 4.7 menunjukkan hasil

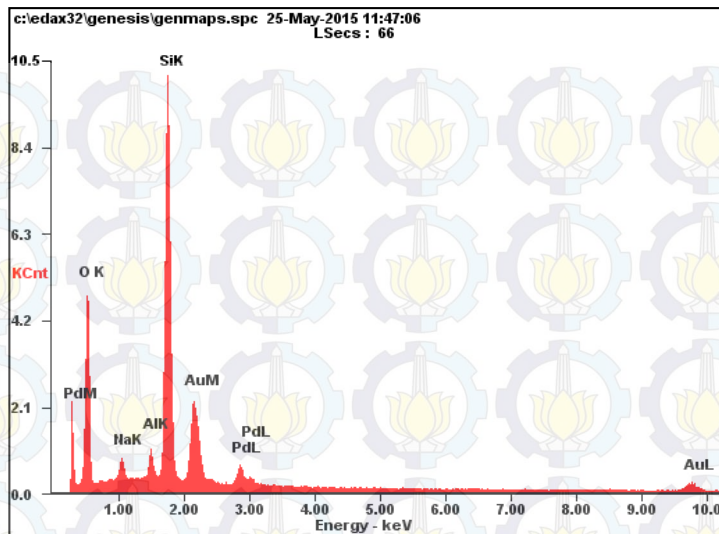
EDX dari sampel ZSM-5 dengan rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  30. Hasil EDX sampel lainnya ditunjukkan pada Tabel 4.3.

Tabel 4.3 Hasil EDX sampel ZSM-5 dengan variasi rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$

Sampel	Persentase Atom (%)					Partikel
	Si	Al	Na	O	Si/Al	
15	27,63	02,46	02,55	60,50	11,23	Besar
15	25,60	02,18	02,14	58,03	11,74	Kecil
25	24,69	02,11	02,92	66,16	11,70	Besar
25	25,20	02,33	02,89	63,92	10,81	Kecil
30	24,88	02,18	03,20	64,80	11,41	Besar
30	22,86	02,22	03,19	66,50	10,29	Kecil

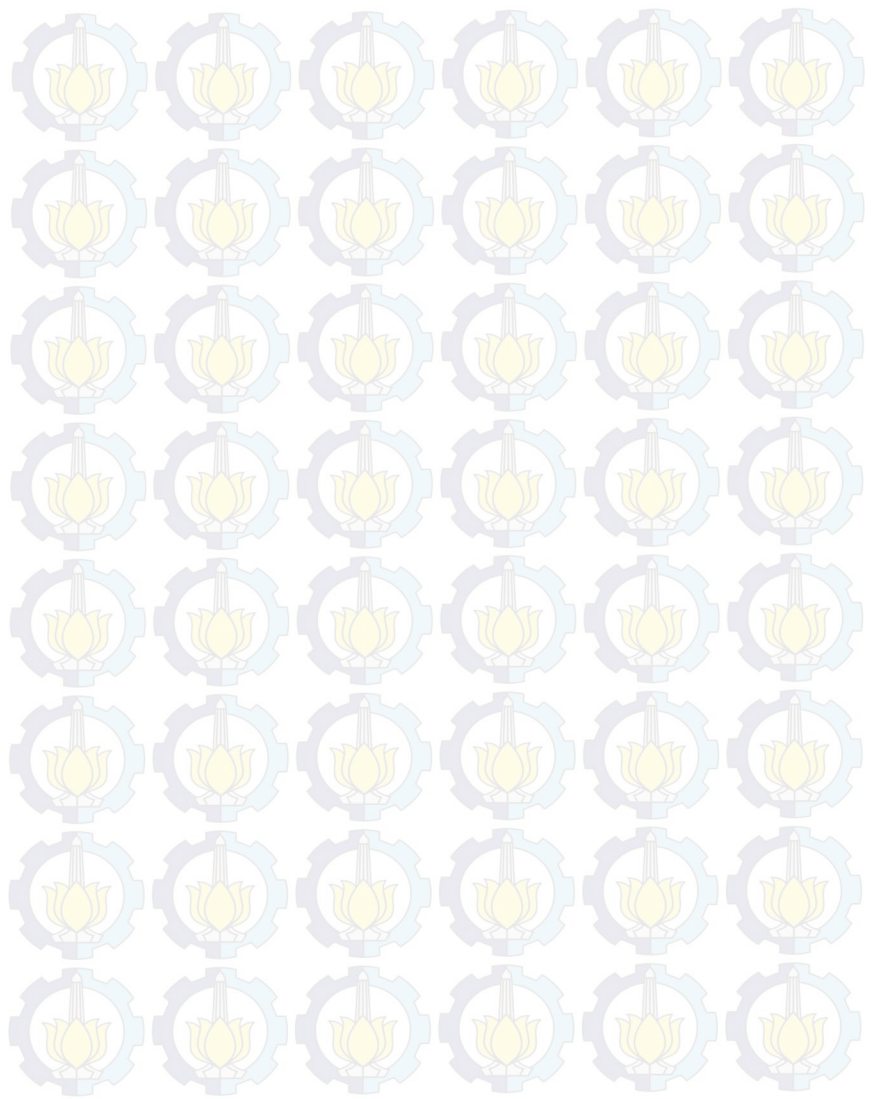
Berdasarkan hasil pengukuran EDX pada Tabel 4.3, semua sampel menunjukkan perbandingan Si/Al diatas 5. Berdasarkan hasil EDX dari sampel ZSM-5 yang berukuran partikel kecil dengan rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  25 dan 30 menunjukkan morfologi yang sedikit berbeda dari kristal lain di sekitarnya dan memiliki perbandingan Si/Al sekitar 10 yang juga sedikit berbeda dari hasil EDX yang lain.





Gambar 4.7 Hasil EDX sampel ZSM-5 dengan rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  sebesar 30.

*“ Halaman ini sengaja dikosongkan “*



## **BAB V**

### **KESIMPULAN DAN SARAN**

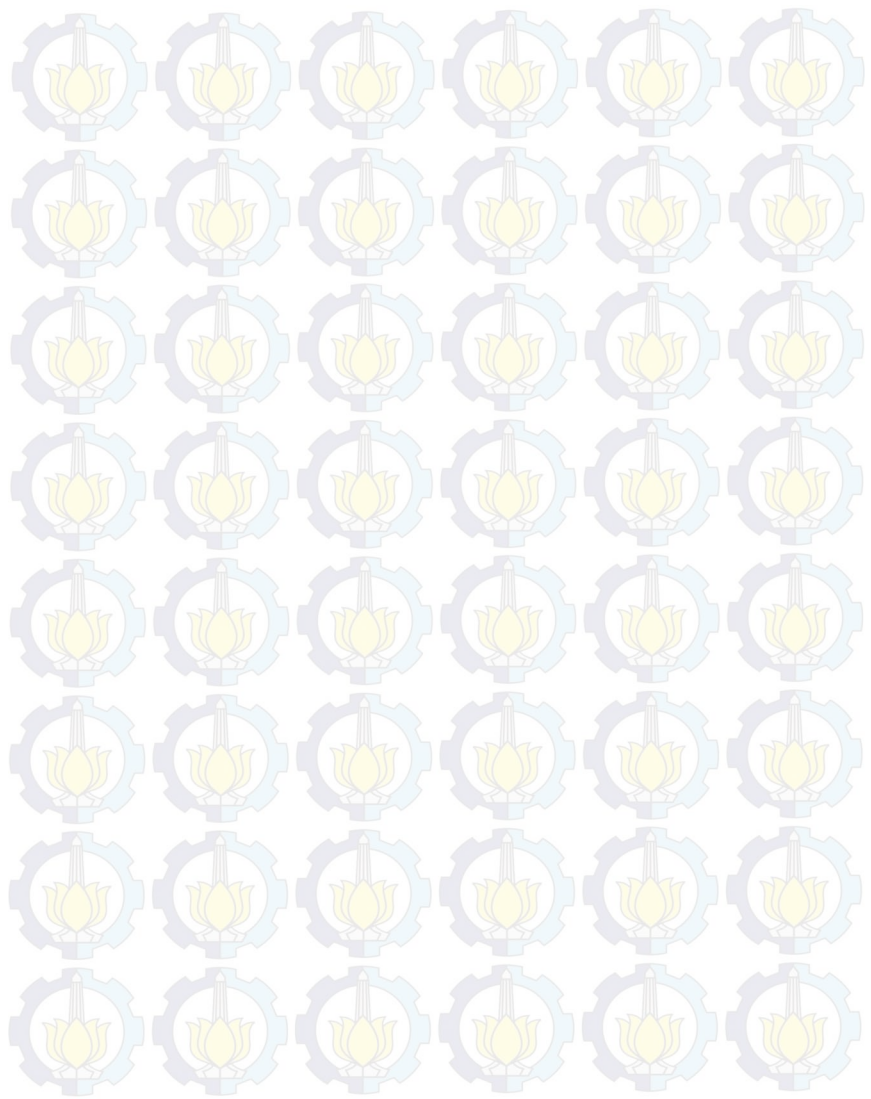
#### **5.1 Kesimpulan**

ZSM-5 telah berhasil disintesis secara langsung dari kaolin tanpa templat organik dengan variasi rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  (15, 25, 30, dan 35). Sintesis dilakukan dengan prekursor kaolin sebagai sumber alumina dan silika; NaOH sebagai agen mineralisasi dan sumber ion  $\text{Na}^+$ ; benih ZSM-5 sebagai benih dan LUDOX sebagai sumber silika tambahan. Berdasarkan hasil analisis menggunakan teknik difraksi sinar-X dan spektroskopi inframerah menunjukkan bahwa ZSM-5 sangat dipengaruhi oleh rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ . Semakin tinggi rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  maka semakin tinggi kristalinitas dan ukuran kristalnya. ZSM-5 dengan rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  30 memiliki kristalinitas tertinggi dan ukuran kristal terbesar yaitu 59,44% dan 3,795  $\mu\text{m}$ . Berdasarkan analisis SEM-EDX semua sampel pada rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  15, 25, dan 30 memiliki perbandingan Si/Al antara 10,80-11,75 dengan morfologi berupa agregat bentuk siku yang tajam, kecuali sampel dengan rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  35 yang memiliki bentuk tidak teratur.

#### **5.2 Saran**

Perlu dilakukan studi lebih lanjut tentang faktor lain yang mempengaruhi kristalinitas sintesis ZSM-5 secara langsung dari kaolin tanpa templat organik ini, seperti variasi komposisi molar, banyaknya benih, pH, waktu aging serta suhu kristalisasi.

*“ Halaman ini sengaja dikosongkan “*





## DAFTAR PUSTAKA

- Adamczyk, Z., Bialecka, B., 2005. "Hydrothermal synthesis of zeolites from polish coal fly ash". **Polish Journal of Environmental Studies** 14 (6), 713–719.
- Agustinus, Eko, T.S., 2009, "Sintesis Hidrotermal Atapulgit Berbasis Batuan Gelas Vulkanik (Perlit): Perbedaan Perlakuan Statis dan Dinamis Pengaruhnya Terhadap Kuantitas dan Kualitas Kristal". **Puslit Geoteknologi Komplek LIPI**: Bandung.
- Ali, I.O., Hassan, A.M., Shaaban, S.M., Soliman, K.S. 2011. "Synthesis and Characterization of ZSM-5 Zeolites from Rice Husk Ash and Their Adsorption of  $Pb^{2+}$  onto Unmodified and Surface-Modified Zeolites". **Separation and Purification Technology** 83, 38-44.
- Ali, M. A., Brisdon, B., Thomas, W.J. 2003. "Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of ZSM-5 Zeolites Having Variable Silicon-to-Aluminium Ratios". **Applied Catalysis A: General** 252, 149-162.
- Alkan, M., Hopa, C., Yilmaz, Z., Guler, H. 2005. "The Effect of Alkali Concentration and Solid/Liquid Ratio on The Hydrothermal Synthesis of Zeolites NaA from Natural Kaolinite". **Microporous and Mesoporous Materials** 86, 176-184.
- Armaroli, T., Simon, L.J., Digne, M., Montanari, T., Bevilacqua, M., Valtchev, V., Patarin, J., Busc, G. 2006. "Effect of Crystal Sized and Si/Al Ratio on The Surface Properties of H-ZSM-5 Zeolites". **Applied Catalysis A : General** 306, 78-84.
- Barrer, R.M., 1978. "Zeolites and Clay Minerlas as Sorbent and Molecular Sieves". **Chemistry Department**: London.
- Barrer, R.M., 1982. **Hydrothermal Chemistry of Zeolites**. London Academic Press.

- Behera, J.K., 2009. "Synthesis and Characterization of ZnO Nano-Particles". Thesis, **Department of Physics**, National Institute of Technology.
- Bhagiyalakshmi, M., R. Anuradha, M. Palanichamy, H.T. Jang, J., 2010. "Dexterous template-free synthesis of ferrisilicate with MFI morphology using rice husk ash". **Non-Crystalline Solids**. 356. 1204–1209.
- Breck, D.W., 1974. **Zeolite Molecular Sieves**. John Wiley and Sons. New York.
- Caballero, I., Colina, F.G., Costa, J., 2007. "Synthesis of X-type zeolite from dealuminated kaolin by reaction with sulfuric acid at high temperature". **Industrial and Engineering Chemistry Research** 46, 1029–1038.
- Chandrasekhar, S., Pramada, P.N., 2004. "Kaolin-based Zeolite Y, a Precursor for Cordierite Ceramics". **Applied Clay Science** 27, 187-198.
- Cheng, H., Liu, Q., Yang, J., Ma, S., Frost, L.R., 2012. "The Thermal Behavior of Kaolinite Intercalation Complexes-A Review". **Thermochimica Acta** 545, 1-13.
- Cheng, K., Liao, R.H., Sun, X.Y., Wang, L.J., 2008. "Synthesis Research of Nanosized ZSM-5 Zeolites in the Absence of Organic Template". **Journal of Materials Processing Technology** 206, 445-452.
- Cheng, Y., Wang, L.J., Li, J.S., Yang, Y.C., Sun, X.Y., 2005. "Preparation and Characterization of Nanosized ZSM-5 Zeolites in The Absence of Organic Template". **Materials Letters** 59, 3427–3430.
- Chester, W.A., Derouane, G.E. 2001. "Zeolite Characterization and Catalysis". **Springer Dordrecht Heidelberg London**, New York.
- Chester, W.A., Derouane, G.E., 2009. "Zeolite Characterization and Catalysis". **Springer Dordrecht Heidelberg London**, New York.
- Christophe, J.M., 2003. **Nanoparticles in Zeolite Synthesis, Doctor Disertation**. Technische Universiteit Eindhoven.

- Colina, F.G., Joan, L., 2007. "Study of the dissolution of dealuminated kaolin in sodiumpotassium hydroxide during the gel formation step in zeolite X synthesis". **Microporous and Mesoporous Materials** 100, 302–311.
- Cullity, B.D., 1956. **Elements of X-Ray Diffraction**. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., United States of America.
- Cundy, C. S., Cox, P. A., 2003. "The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time". **J. Chemical Reviews** : 103. 663-702.
- Cundy, S.C., Cox, A.P. 2005 "The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: Precursors, Intermediates and Reaction Mechanism". **Microporous and Mesoporous Materials** 82, 1-78.
- Cundy, S.C., Henty, M.S., Plaisted, R.J., 1995. "Investigation of Na,TPA-ZSM-5 Zeolite Synthesis by Chemical Methods". **Zeolite**, 15, 342.
- Dey, P.K., Ghosh, S., Naskar, K.M., 2013. "Organic Template-Free Synthesis of ZSM-5 Zeolite Particles using Rice Husk Ash as Silica Source". **Ceramics International** 39, 2153-2157.
- Dong, J.K., Hun, S.C., 2003. "Synthesis and Characterization of ZSM-5 Zeolites from Serpentine". **Applied Clay Science** 24, 60-77.
- Feng, H. Li. C., Shan, H., 2009. "In-situ Synthesis and Catalytic Activity of ZSM-5 Zeolite". **Applied Clay Science** 42, 439-445.
- Fouad, O.A., Mohamed, R.M., Hassan, M.S., Ibrahim, L.A., 2006. "Effect of Templat Type and Templat/Silica Mole Ratio on The Crystallinity of Synthesis Nanosized ZSM-5". **Catalysis Today** 166, 82-87.
- Gates, B.C., 1992. **Catalytic Chemistry**. John Wiley & Sons, Inc. New York.
- Grieken, V.R., Satelo, J.I., Menendes, J.M., Melero, J.A., 2000. "Anomalous Crystallization Mechanism in The Synthesis of

- Nanocrystalline ZSM-5". **Microporous Mesoporous Matter** 39, 135-147.
- Grose, R.W., Flanigen, E.M. 1981. "Novel Zeolite Composition and Processes for Preparing and Using". **US Patent** 4,257,885.
- Grose, R.W., Flanigen, E.M. 1981. **US Patent** 4,257,885.
- Han, W., Y. Jia, G. Xiong, W. Yang. 2007. "Synthesis of hierarchical porous materials with ZSM-5 structures via template-free sol-gel method ". **Science and Technology of Advanced Materials** 8. 101-105.
- Ismagilov, Z. R., 2012, "Synthesis of Nanoscale TiO<sub>2</sub> and Study of the Effect of Their Crystal Structure on Single Cell Response". **The Scientific World Journal**, 498345-498359.
- Kalipcilar, H., A. Culfaz. 2001. "Influence of Nature of Silica Source on Template-Free Synthesis of ZSM-5". **Crystal Research and Technology** 36. 1197-1207.
- Karimi, R., Bayati, B., Aghdam, C.N., Ejtemaee, M., Babaluo, A.A., 2012. "Studies of The Effect of Synthesis Parameters on ZSM-5 Nanocrystalline Material During Template-Hydrothermal Synthesis in The Presence of Chelating Agent". **Powder Technology** 229, 229-236.
- Khatamian, M., Irani, M., 2009. "Preparation and Characterization of Nanosized ZSM-5 Zeolite using Kaolin and Investigation of Kaolin Content, Crystallization Time and Temperature Changes on the Size and Crystallization of Products". **Journal of The Iranian Chemical Society** 6, 187-194.
- Kim, S.D., Noh, S.H., Seong, K.H., Kim, W.J., 2004. "Compositional and Kinetic Study on the Rapid Crystallization of ZSM-5 in the Absence of Organic Template Under Stirring". **Microporous and Mesoporous** 72, 185-192.
- Kim, S.D., Si Hyun Noh, Jun Woo Park, Wha Jung Kim. 2006. "Organic-free synthesis of ZSM-5 with narrow crystal size distribution using two-step temperature process". **Microporous Mesoporous Matter**, 181 – 188.



- Las, Thamzil dan Yateman Arryanto. 2006. Prospek Penggunaan Zeolit di Bidang Industri dan Lingkungan. **Prosiding Seminar Nasional Zeolit V**. Bandar Lampung. Hal. 20-29.
- Lee, J.D., 2000, **Concise inorganic chemistry**, chapman and hall, London.
- Lestari, D.Y., 2010, Kajian modifikasi dan karakterisasi zeolit alam dari berbagai negara, **Prosiding Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia** 2010. Universitas Negeri Yogyakarta
- Lin, D.C., Xu, X.W., Zuo, F., Long, Y.C., 2004. "Crystallization of JBW, CAN, SOD and ABW type zeolite from transformation of meta-kaolin". **Microporous and Mesoporous Materials** 70, 63–70.
- Liu, X.M., Yan, Z.F., Wang, H.P., 2002. "In-situ Synthesis of NaY Zeolite with Coal Based Clay". **Journal of the University of Petroleum** 26, 94-100.
- Ma, Z.L., Zhao, T.B., Zong, B.N., 2004. "Synthesis, Characterization and Catalytic Property of the Co-Crystalline Zeolite of ZSM-5 and Mordenite". **Acta Petrolei Sinica (Petroleum processing section)** 20, 21-27.
- Machado, F., C. Lopez, M. Centeno, C. Urbina. 1999. "Template-free synthesis and catalytic behaviour of aluminium-rich MFI-type zeolites". **Applied Catalysis A** 181. 29–38.
- Mohamed, M.R., Aly, M.H., El-Shabat, F.M., Ibrahim, A.I., 2005. "Effect of Silica Source on The Crystallinity of Nanosized ZSM-5 Zeolite". **Microporous and Mesoporous Materials** 79, 7-12.
- Mohamed, M.R., Fouad, O.A., Ismail, A.A., Ibrahim, A.I., 2005. "Influence of Crystallinity Times on The Synthesis of Nanosized ZSM-5". **Materials Letters** 59, 3441-3444.
- Mukamel, S., 2000. "Multidimensional Femtosecond Correlation Spectroscopies of Electronic and Vibrational Excitations". **Annual Review of Physics and Chemistry** 51, 691.
- Murray, H.H., 1963. **Mining and processing industrial kaolins**. Georgia Miner. News Lett. 16, 3–11.

- Murray, H.H., 2000. "Tradition and New Applications for Kaolin, Smetic, and Palygorskite: A General Overview". **Applied Clay Science** 17, 207-221.
- Murray, H.H., 2007. "Applied Clay Mineralogy Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays". **Elsevier's Science & Technology Right Department in Oxford, UK**.
- Nisaa, S. 2011. "Adsorpsi Biru Metilena pada Kaolin dan Nanokomposit Kaolin/TiO<sub>2</sub> serta Uji Sifat Fotokatalisis". **Skripsi Departemen Kimia FMIPA ITB: Bandung**.
- Pan, H., Q. Pan, Y. Zhao, Y. Luo, X. Shu, M. He, Ind. 2010. "A green and efficient synthesis of ZSM-5 using NaY as seed with mother liquid recycling and in the absence of organic template". **Engineering Chemistry Research** 49. 7294–7302.
- Pavia, Lampman, Kriz. 2000. "Introduction to Spectroscopy". **John Wiley and Sons, New York**.
- Petushkov, A., Yoon, S., Larsen, C.S., 2011. "Synthesis of Hierarchical Nanocrystalline ZSM-5 with Controlled Particle Size and Mesoporosity". **Microporous and Mesoporous Materials** 137, 92-100.
- Pickering, S.M., Murray, H.H., 1994. **Kaolin**. In : Carr, D.D. Ed., **Industrial Minerals and Rocks**, 6th edn. SME, USA.
- Prasad, M.S., Reid, K.J., Murray, H.H., 1991. "Kaolin: processing, properties and applications". **Applied Clay Science** 6, 87-119.
- Prasetyoko, D. dan A.L. Putro. 2007. "Abu Sekam Padi Sebagai Sumber Silika Pada Sintesis Zeolit ZSM-5 Tanpa Menggunakan Templat Organik". **Akta Kimindo** Vol. 3 No. 1, 33-36.
- Prasetyoko, D., 2006. "Bifunction Oxidative and Acidic Titanium Silicalite (TS-1) Catalysts for One Pot Synthesis of 1,2-Octanediol from 1-Octene". **Thesis Doctor of Philosophy Faculty of Science Universiti Teknologi Malaysia**.

- Prasetyoko, D., Ayunanda, N., Fansuri, H., Hartanto, D., Ramli, Z., 2012. "Phase Transformation of Rice Husk Ash in The Synthesis of ZSM-5 without Organic Template". **ITB Journal Science** 44A No. 3, 250-262.
- Querol, X., Plana, F., Alastuey, A., Lopez-Soler, A., 1997. "Synthesis of Na-zeolites from fly ash". **Fuel** 76, 793–799
- Reding, G., Mäurer, T., Kraushaar-Czarnetzki, B., 2003. "Comparing Synthesis Routes to Nano-Crystalline Zeolite ZSM-5". **Microporous and Mesoporous Materials** 57, 83-92.
- Ren, N., Bronic, J., Subotic, B., Lv, X.C., Yang, Z.J., Tang, Y., 2011. "Controllable and SDA-free Synthesis of Sub-micrometer Sized Zeolite ZSM-5. Part 1: Influence of Alkalinity on The Structural, Particular and Chemical Properties of The Products". **Microporous and Mesoporous Materials** 139, 197-206.
- Ren, N., J. Bronic, B. Subotic, X.C. Lv, Z.J. Yang, Y. Tang. 2010. "Controllable and SDA-free synthesis of sub-micrometer sized zeolite ZSM-5. Part 1: Influence of alkalinity on the structural, particulate and chemical properties of the products". **Microporous and Mesoporous Materials** 139. 197–206.
- Ren, N., Josip, B., Bronic, J., Mei., Y.S., Chun, X.Lv., Tang, Y., 2012. "Controllable and SDA-Free Synthesis of Sub-Micrometer Sized ZSM-5. Part 2: Influence of Sodium Ions and Ageing of The Reaction Mixture on the Chemical Composition, Crystallinity and Particulate Properties of the Products". **Microporous and Mesoporous Materials** 147, 229-241.
- Rini, D.K., Fendy A.L., 2010. "**Optimasi Aktivasi Zeolit Alam Untuk Dehumidifikasi**", Skripsi, Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro, Semarang.
- Saija, L.M., Ottana, R., Zipelli, C., 1983. "Zeolitization of pumice in ash-sodium salt solutions". **Materials Chemistry Physics** 8, 207–216.



- Saputra, Rodhie. 2006. “**Zeolit Sintetis Sebagai Alternatif Pengolahan Limbah Industri**”. -
- Shen, B.J., Wang, P., Yi, Z., dkk., 2009. “Synthesis of zeolite  $\beta$  from kaolin and its catalytic performance for FCC naphtha aromatization”. **Energy Fuel** 23, 60–64.
- Shiralkar, V.P., Clearfield, A., 1988. “Synthesis of the Molecular Sieve ZSM-5 without The Aid of Templates”. **Zeolites** 9, 363-370.
- Sibilia, P., 1996. **Guide to Material Characterization and Chemical Analysis, 2nd Edition**. John Willey-VCH.
- Sigh, R., Dutta, K.P., 2003. “MFI: A Case Study of Zeolite Synthesis”. **Marcel Dekker, Inc.**
- Skoog, D.A., West D.M., 1980. **Principles of Instrumental Analysis**, Sounders College, Philadelphia.
- Szoztak, R., 1998. “**Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification, 2nd edition**”. Blackie Academic and Professional, London, 359 pp.
- Tanaka, H., Miyagawa, A., Eguchi, H., Hino, R., 2004. “Synthesis of a pure-form Zeolite A from coal fly ash by dialysis”. **Industrial and Engineering Chemistry Research** 43, 6090–6094.
- Taramasso, M., Milanese, S.D., Perego, G., Notari, B., 1983. “Preparation of Porous Crystalline Synthetic Materials Comprised of Silicon and Titanium Oxides”. **United States Patent** Oct.18, 1983 4,410,501.
- Treacy, M.M.J., Higgins, J.B. 2001. **Collection of Stimulated XRD Powder Patterns for Zeolites**. Elsevier. Amsterdam.
- Van der Pol, A.J.H.P., van Hoof, J.H.C., 1992. “Parameters Affecting The Synthesis of Titanium Silicalite-1”. **Applied Catalysis A: General** 92, 93-111.
- Vempati, R.K., Borade, Hedge., R.S., Komarneni, S., 2006. “Template Free ZSM-5 from Siliceous Rice Husk Ash with Varying C Contents”. **Microporous and Mesoporous Materials** 93,134-140.



Walek, T.T., Saito, F., Zhang, Q., 2008. "The effect of low solid/liquid ratio on hydrothermal synthesis of zeolites from fly ash". **Fuel** 87, 3194–3199.

Wan, G.F., Duan, A.J., Zhang, Y., Zhao, Z., Jiang, G.Y., Zhang, D.Q., 2009. "Hydrodesulfurization of fluidized catalytic cracking diesel oil over NiW/AMB catalysts containing H-type  $\beta$ -zeolite in situ synthesized from kaolin material". **Energy Fuel** 23, 3846–3852.

Wang, C.F., Li, J.S., Wang, L.J., Sun, X.Y., 2008. "Influence of NaOH concentrations on synthesis of pure-form zeolite A from fly ash using two-stage method". **Journal of Hazardous Materials**. 155, 58–64.

Wang, P., Shen, B., Shen, D., Peng, T., Gao, J., 2007. "Synthesis of ZSM-5 Zeolite from Expanded Perlite/Kaolin and its Catalytic Performance for FCC Naphtha Aromatization". **Catalysis Communications** 8, 1452-1456.

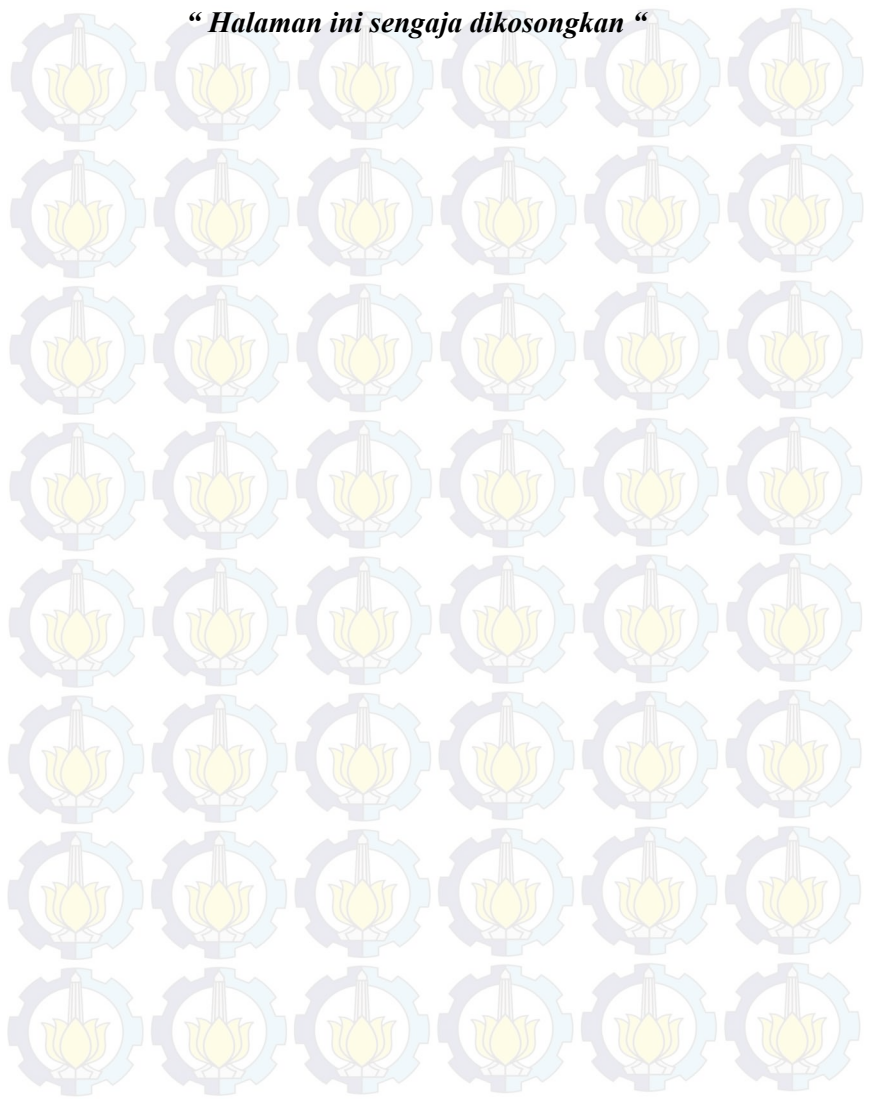
Weitkamp, J. And Puppe, L., 1999. "**Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Application**". Berlin: Springer-Verlag, Germany.

Whyman, R., 1996. "Applied Organometallic Chemistry and Catalysis". **Oxford University Press**, New York.

Xue, T., Chen, T., Wang, Y.M., He, M.Y., 2012. "Seed-induced Synthesis of Mesoporous ZSM-5 Aggregates Using Tetrapropylammonium hydroxide as Single Template". **Microporous and Mesoporous Materials** 156, 97-105.

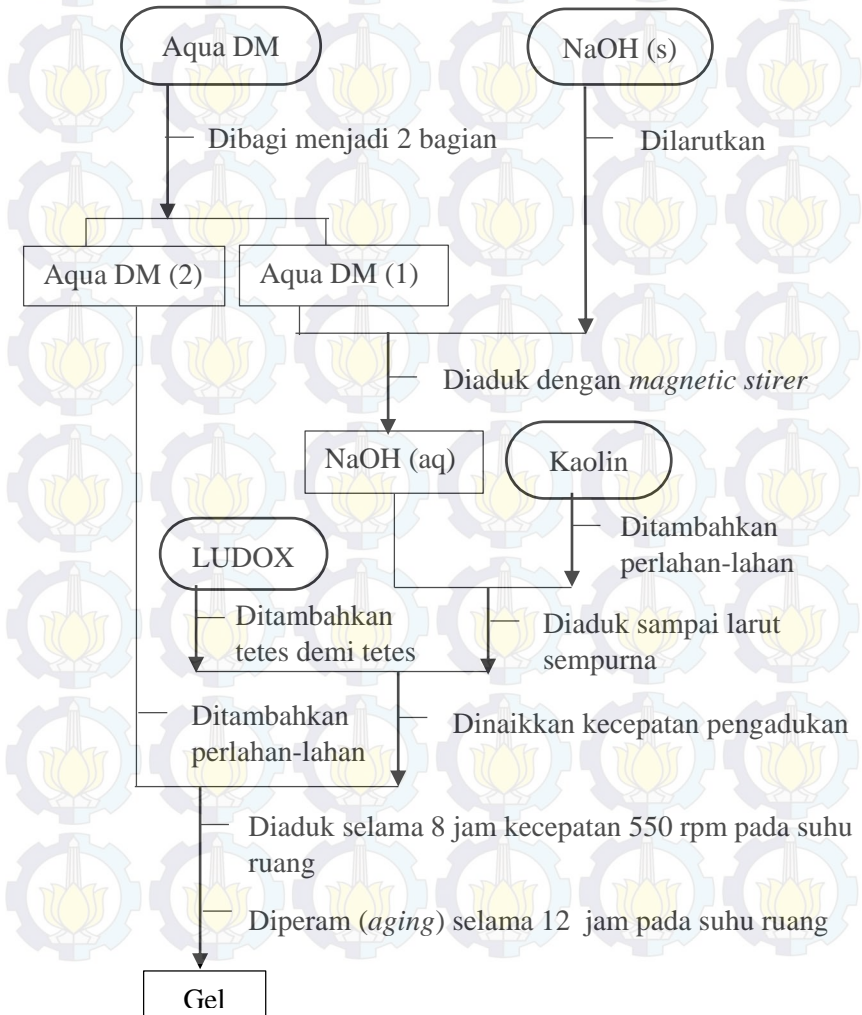
Yang, J., Yu, S., Hu, H., Zhang, Y., Lu, J., Wang, J dan Yin, D., 2011. "Synthesis of ZSM-5 Hierarchical Microsphere-like Particle by Two Stage Varying Temperature Crystallization without Secondary Template". **Chemical Engineering Journal** 166, 1083–1089.

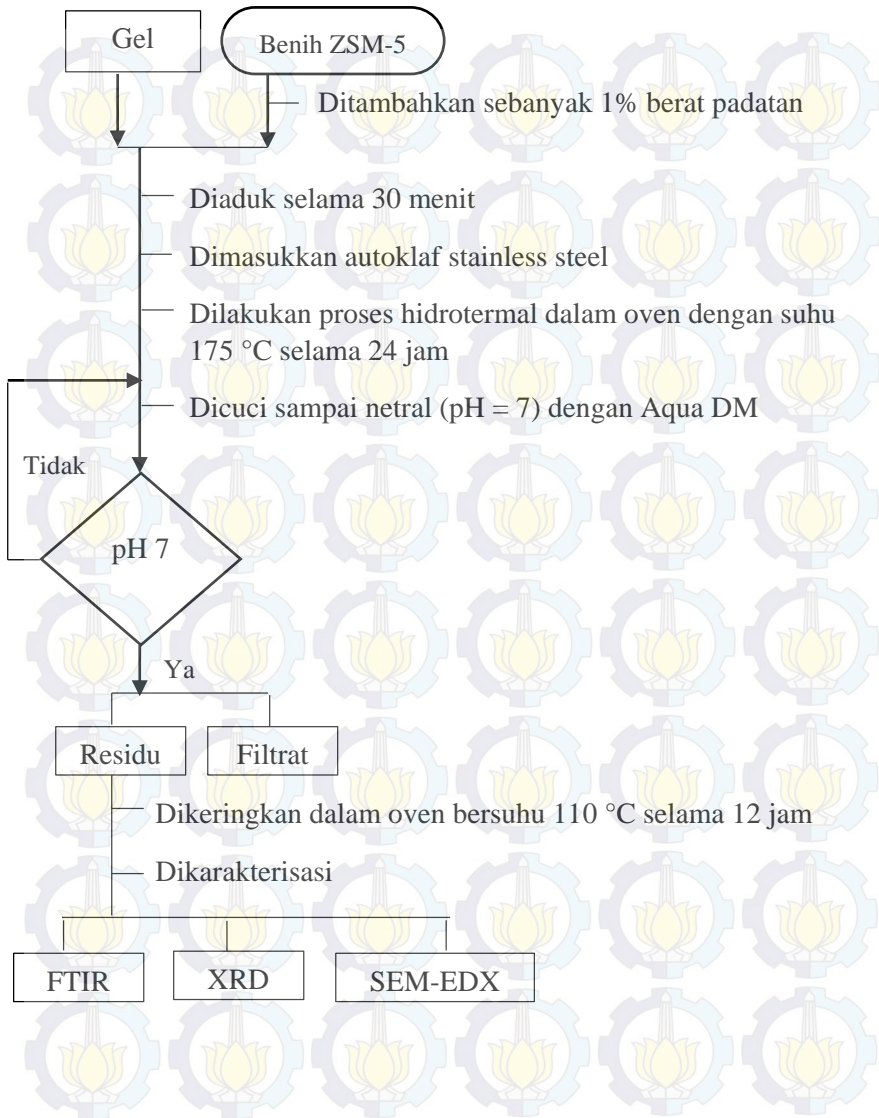
*“ Halaman ini sengaja dikosongkan “*



## LAMPIRAN

### Lampiran 1 Diagram Alir Sintesis ZSM-5







$$0,12 \text{ mol} \times 60,0838 \text{ g/mol} = 7,210056 \text{ g}$$

%  $\text{SiO}_2$  dalam Kaolin Bangka Belitung = 45,86 %

Maka massa  $\text{SiO}_2$  dalam Kaolin Bangka Belitung:

$$\begin{aligned} 45,86 \% \times \text{massa kaolin} &= 45,86 \% \times 0,9269 \text{ g} \\ &= 0,4251 \text{ g} \end{aligned}$$

Sehingga massa  $\text{SiO}_2$  yang diperlukan dari LUDOX:

Massa total  $\text{SiO}_2$  - massa  $\text{SiO}_2$  Kaolin =

$$7,210056 - 0,4251 = 6,78498 \text{ g}$$

%  $\text{SiO}_2$  dalam LUDOX

$$= 30 \%$$

Maka massa LUDOX yang diperlukan:

$$\frac{\text{Massa SiO}_2}{30 \%} = \frac{6,78498 \text{ g}}{30 \%} = 22,6166 \text{ g}$$

➤ **1,8 mol  $\text{H}_2\text{O}$**

Massa  $\text{H}_2\text{O}$  yang dibutuhkan:

$$1,8 \text{ mol} \times 18 \text{ g/mol} = 32,4 \text{ g}$$

%  $\text{H}_2\text{O}$  dalam LUDOX

$$= 70 \%$$

Maka massa  $\text{H}_2\text{O}$  dalam LUDOX:

$$70 \% \times 22,6166 \text{ g} = 15,83162 \text{ g}$$

Jadi masa  $\text{H}_2\text{O}$  yang perlu ditambahkan:

$$\begin{aligned} 32,4 \text{ g} - 15,83162 \text{ g} &= 16,56839 \text{ g} \\ &= 16,5684 \text{ g} \end{aligned}$$

➤ **0,01 mol  $\text{Na}_2\text{O}$**

Dalam penelitian ini digunakan NaOH dengan korelasi jumlah mol ion  $\text{Na}^+$ .

Maka massa NaOH yang diperlukan:

$$2 \times 0,01 \text{ mol} \times 40 \text{ g/mol} = 0,8 \text{ g}$$

➤ **Benih ZSM-5 sebanyak 1% massa padatan**

Padatan dalam campuran adalah gabungan NaOH, Kaolin dan  $\text{SiO}_2$  dalam LUDOX.

Maka massa padatan =  $\text{SiO}_2$  LUDOX + NaOH + Kaolin

$$6,7849 + 0,8 + 0,9269 = 8,5118 \text{ g}$$

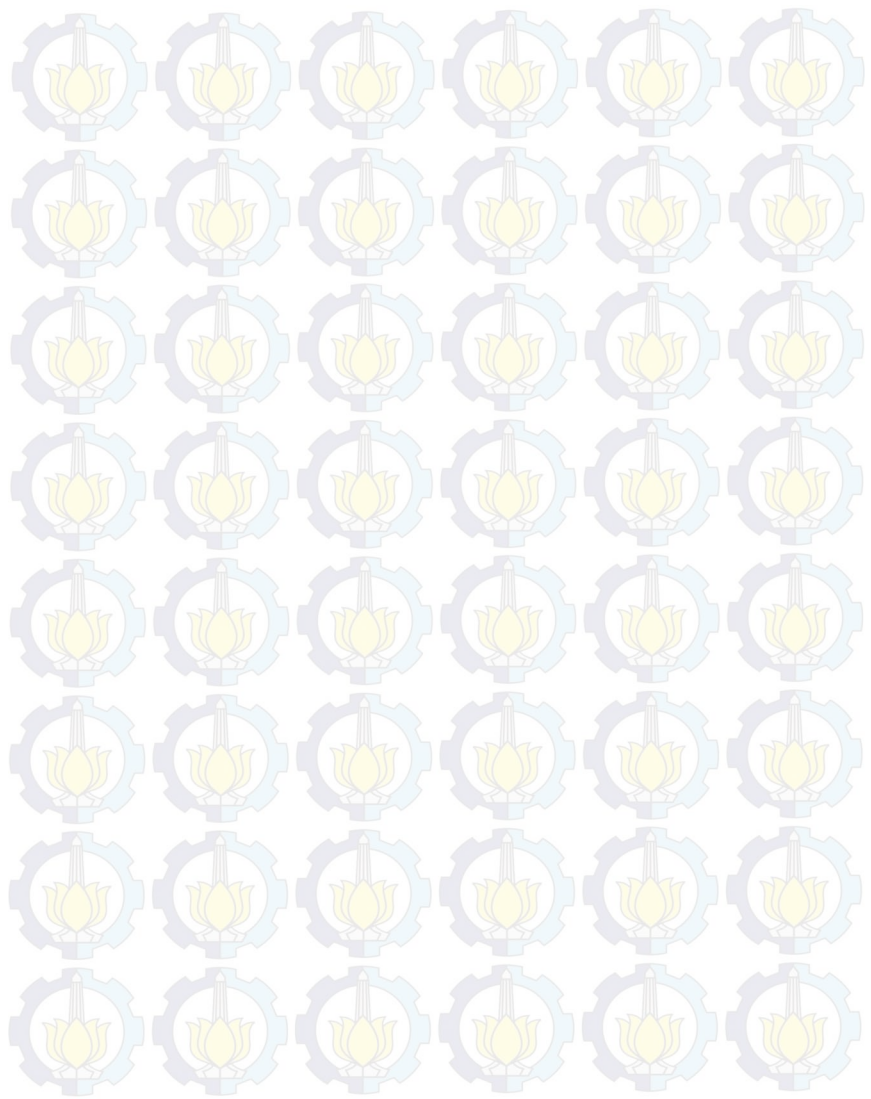
Sehingga massa benih ZSM-5

$$\begin{aligned} &= 1\% \times 8,5118 \text{ g} \\ &= 0,085118 \text{ g} = 0,085 \text{ g} \end{aligned}$$

- **Total jumlah bahan yang masuk ke dalam *autoclave***

Bahan	H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>			
	15	25	30	35
Kaolin	0,9269 g	0,9269 g	0,9269 g	0,9269 g
LUDOX	22,6166 g	22,6166 g	22,6166 g	22,6166 g
H <sub>2</sub> O	16,5684 g	38,1684 g	53,9684 g	59,7684 g
NaOH	0,8 g	0,8 g	0,8 g	0,8 g
Benih ZSM-5	0,085 g	0,085 g	0,085 g	0,085 g
Total	40,9969 g	62,5969 g	78,3969 g	84,1969 g

***“ Halaman ini sengaja dikosongkan “***



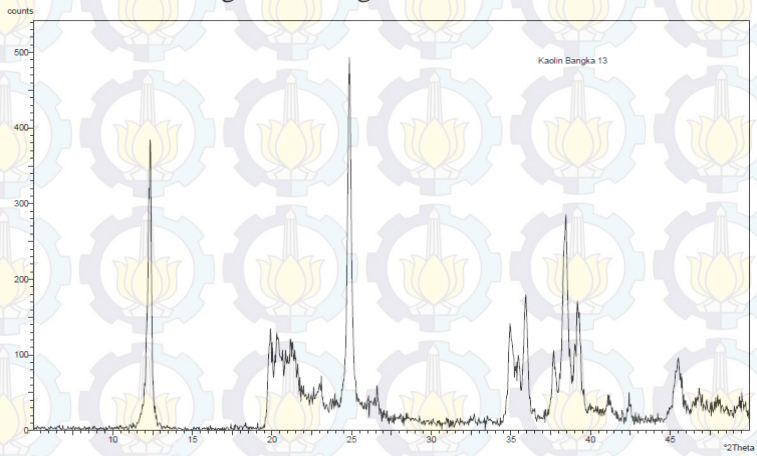


### Lampiran 3

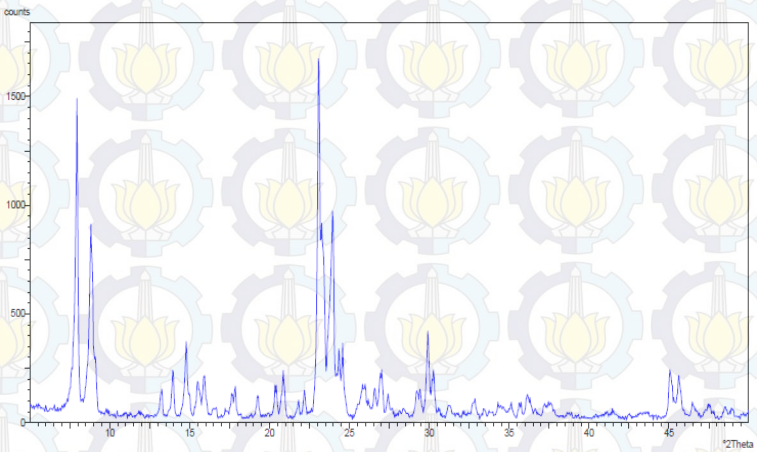
#### Data Karakterisasi

##### 1. Data XRD

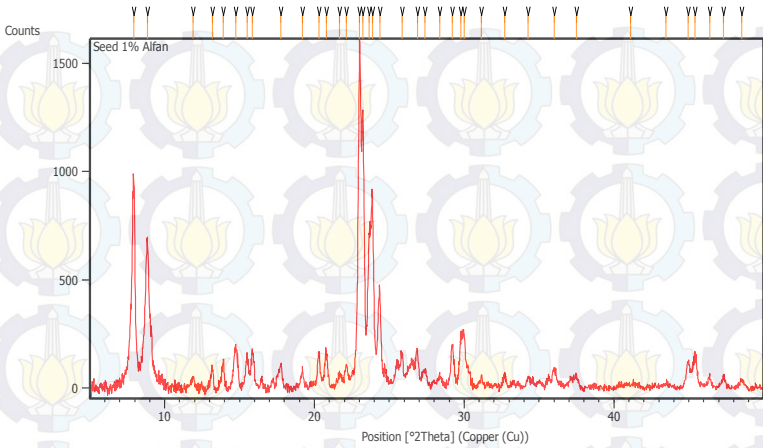
###### a. Kaolin Bangka Belitung



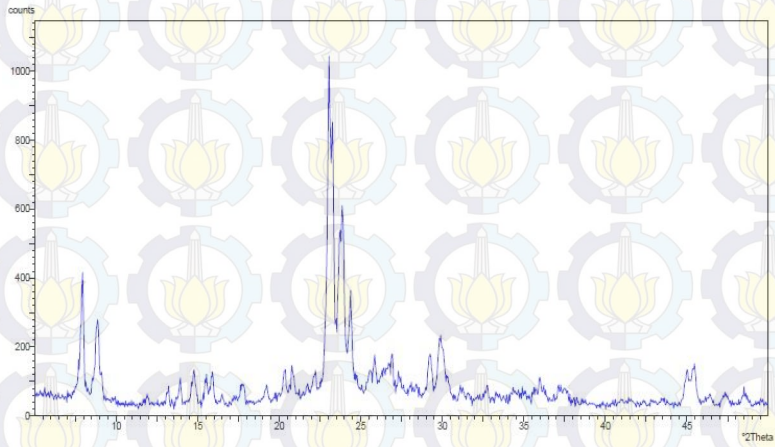
###### b. Benih ZSM-5



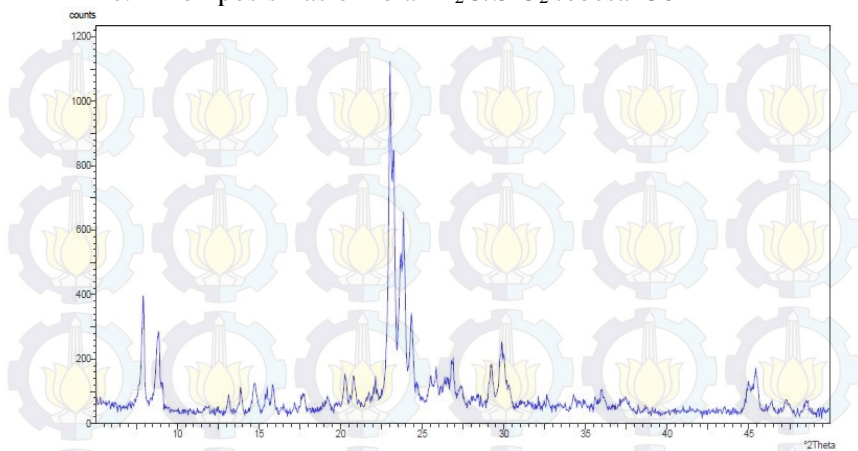
c. Komposisi rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  sebesar 15



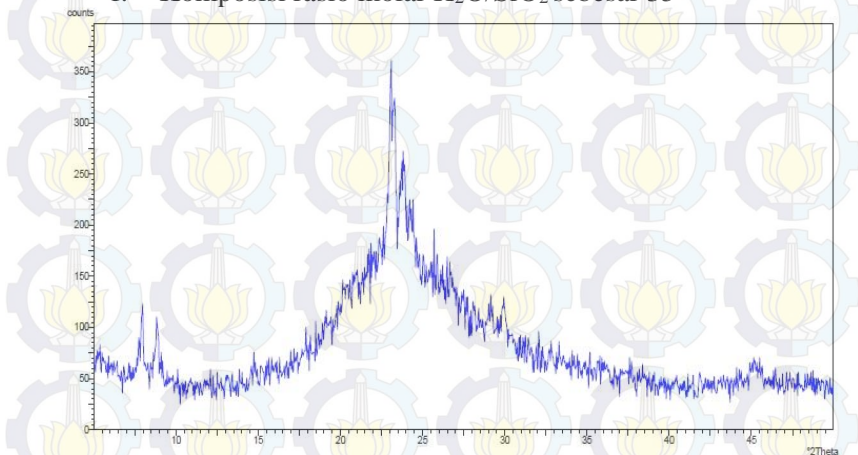
d. Komposisi rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  sebesar 25



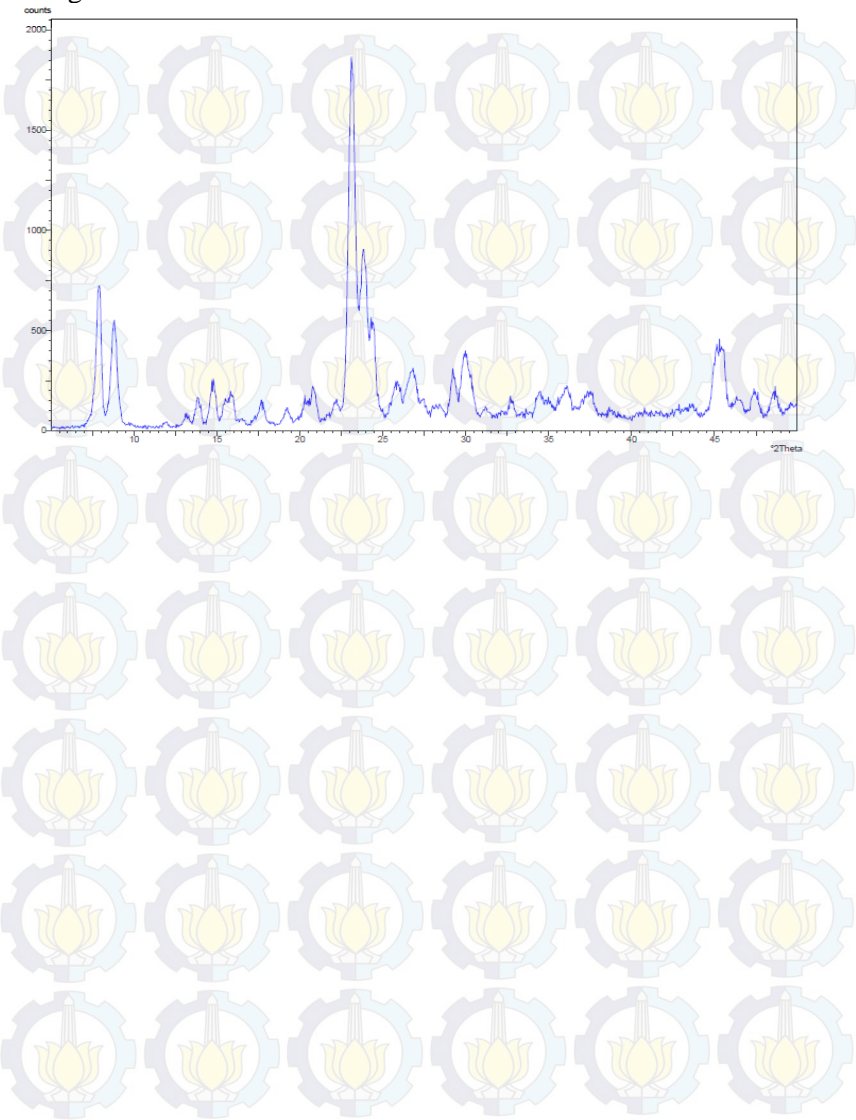
e. Komposisi rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  sebesar 30



f. Komposisi rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  sebesar 35



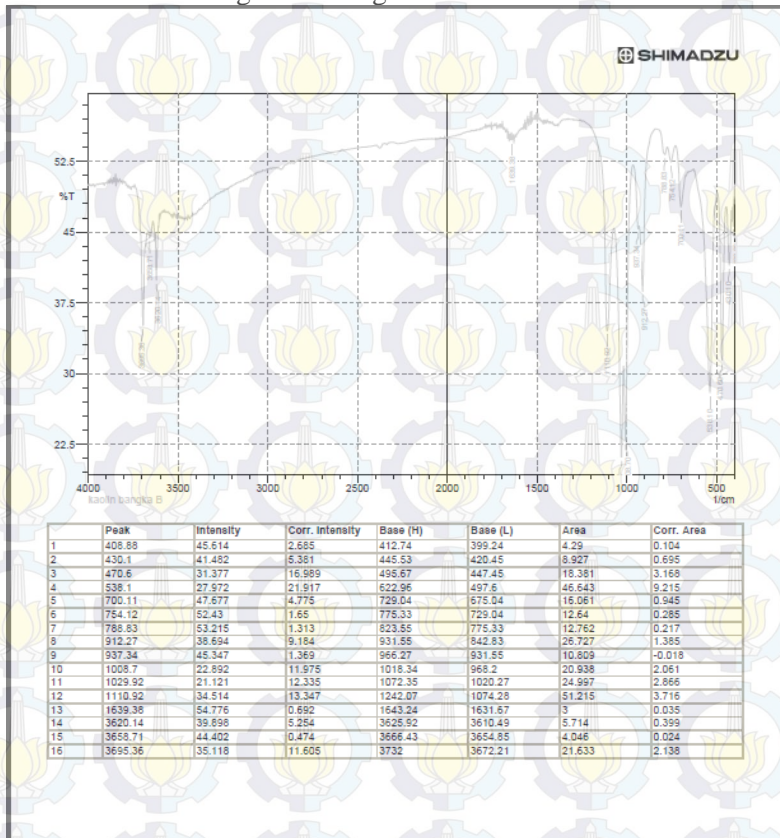
g. ZSM-5 komersil



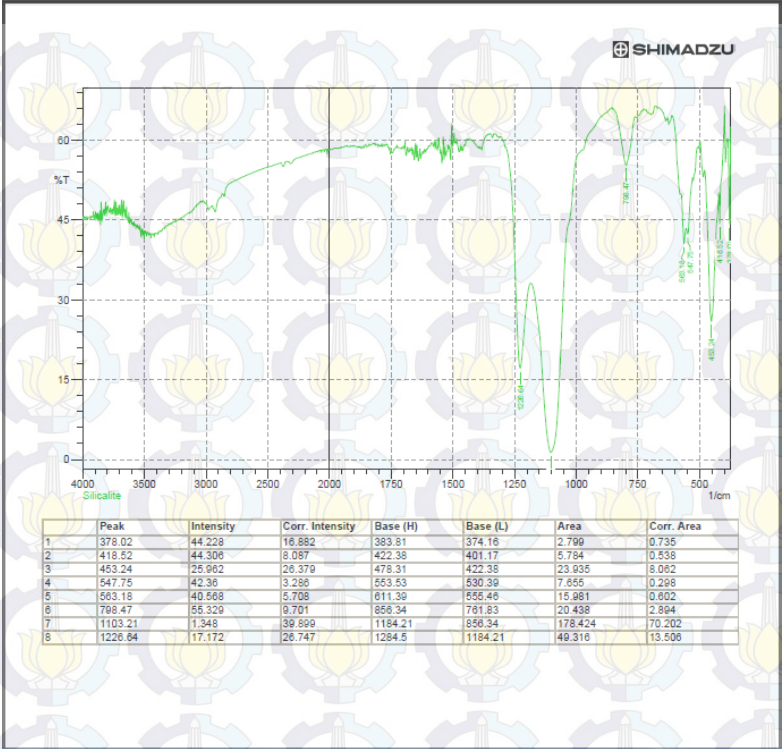


## 2. Data FTIR

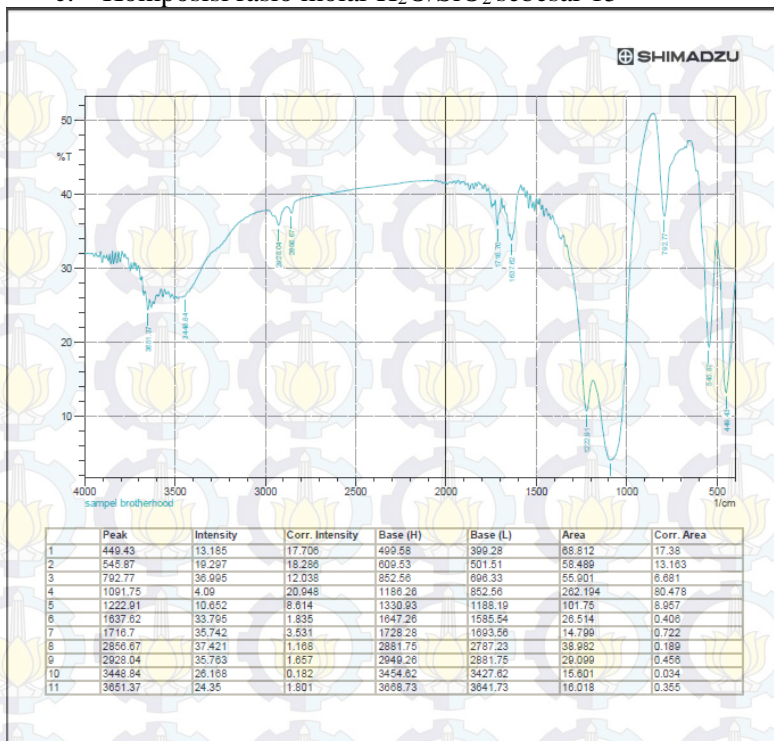
### a. Kaolin Bangka Belitung

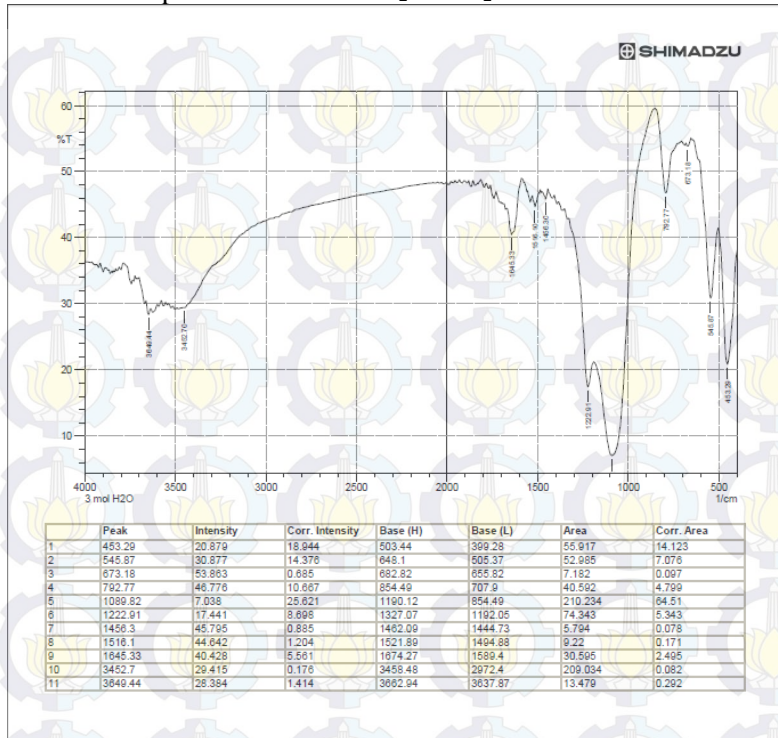


b. Benih ZSM-5



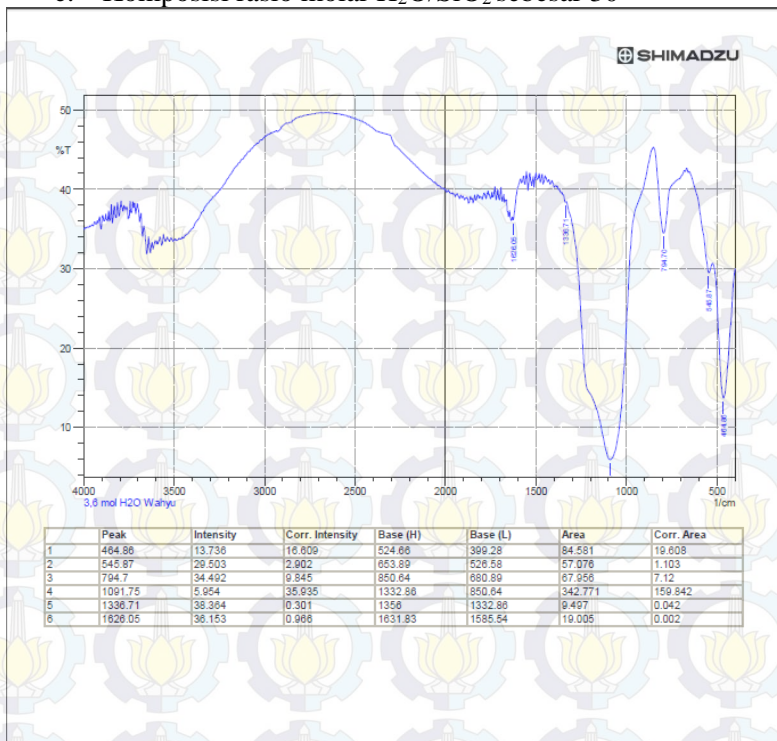
c. Komposisi rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  sebesar 15

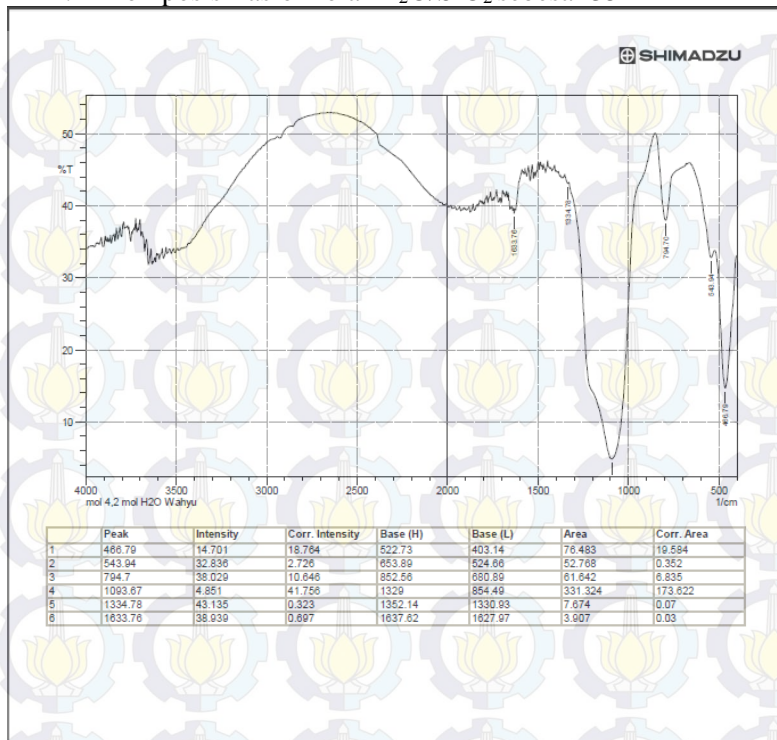


d. Komposisi rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  sebesar 25



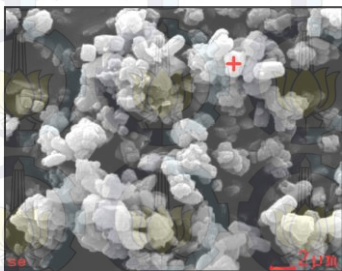
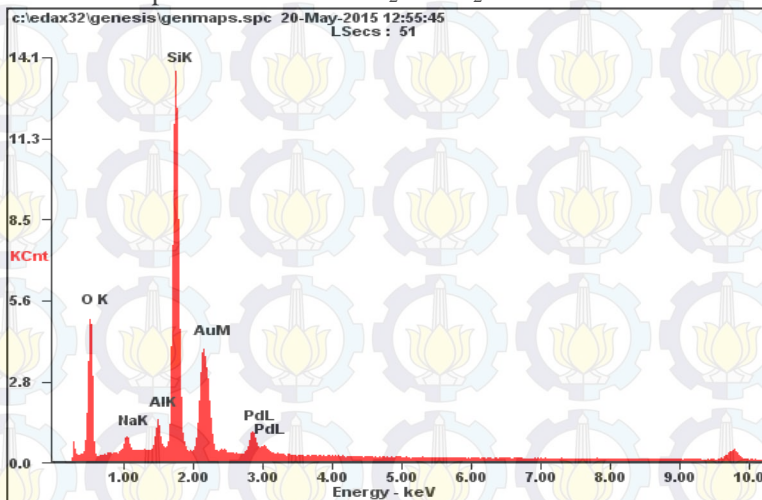
e. Komposisi rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  sebesar 30



f. Komposisi rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  sebesar 35

### 3. Data SEM-EDX

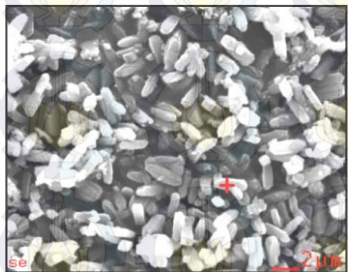
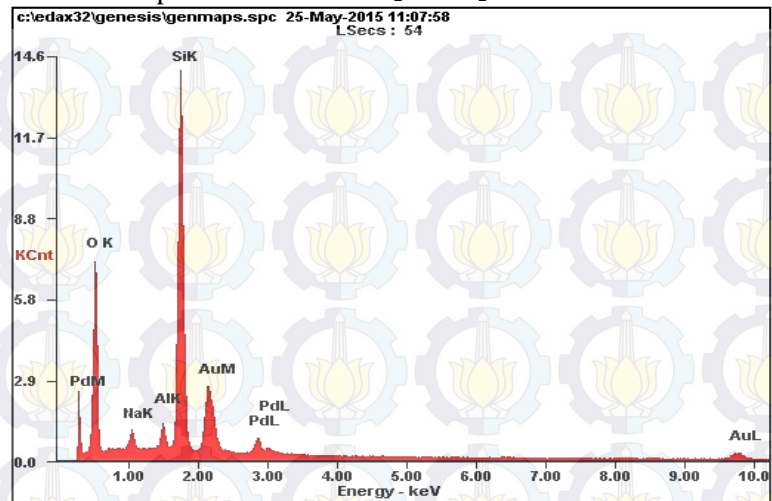
a. Komposisi rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  sebesar 15



<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>OK</i>	31.73	60.50
<i>NaK</i>	01.92	02.55
<i>AlK</i>	02.17	02.46
<i>SiK</i>	25.44	27.63
<i>AuM</i>	32.23	04.99
<i>PdL</i>	06.52	01.87
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

<i>Element</i>	<i>Wt %</i>	<i>Mol %</i>
<i>Na<sub>2</sub>O</i>	04.06	04.04
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	06.10	03.69
<i>SiO<sub>2</sub></i>	89.84	92.27

b. Komposisi rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  sebesar 25

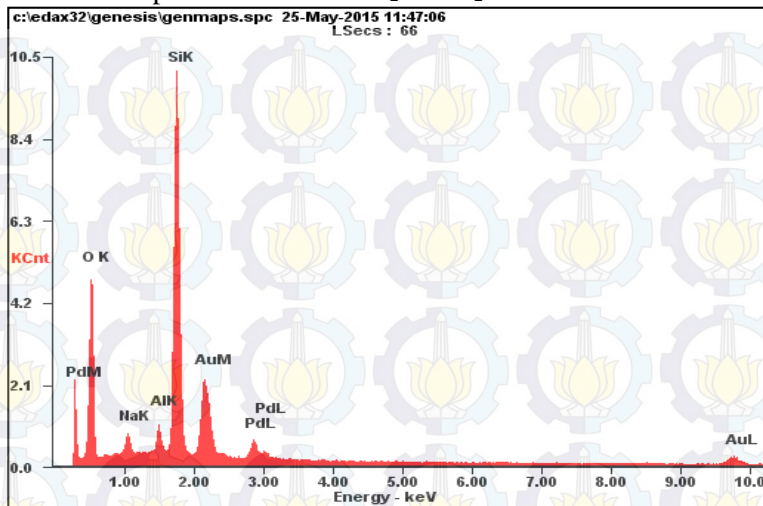


Element	Wt%	At%
OK	41.08	66.16
NaK	02.60	02.92
AlK	02.21	02.11
SiK	26.91	24.69
PdL	05.04	01.22
AuL	22.16	02.90
Matrix	Correction	ZAF

Element	Wt %	Mol %
$\text{Na}_2\text{O}$	04.58	04.55
$\text{Al}_2\text{O}_3$	05.56	03.36
$\text{SiO}_2$	89.86	92.09



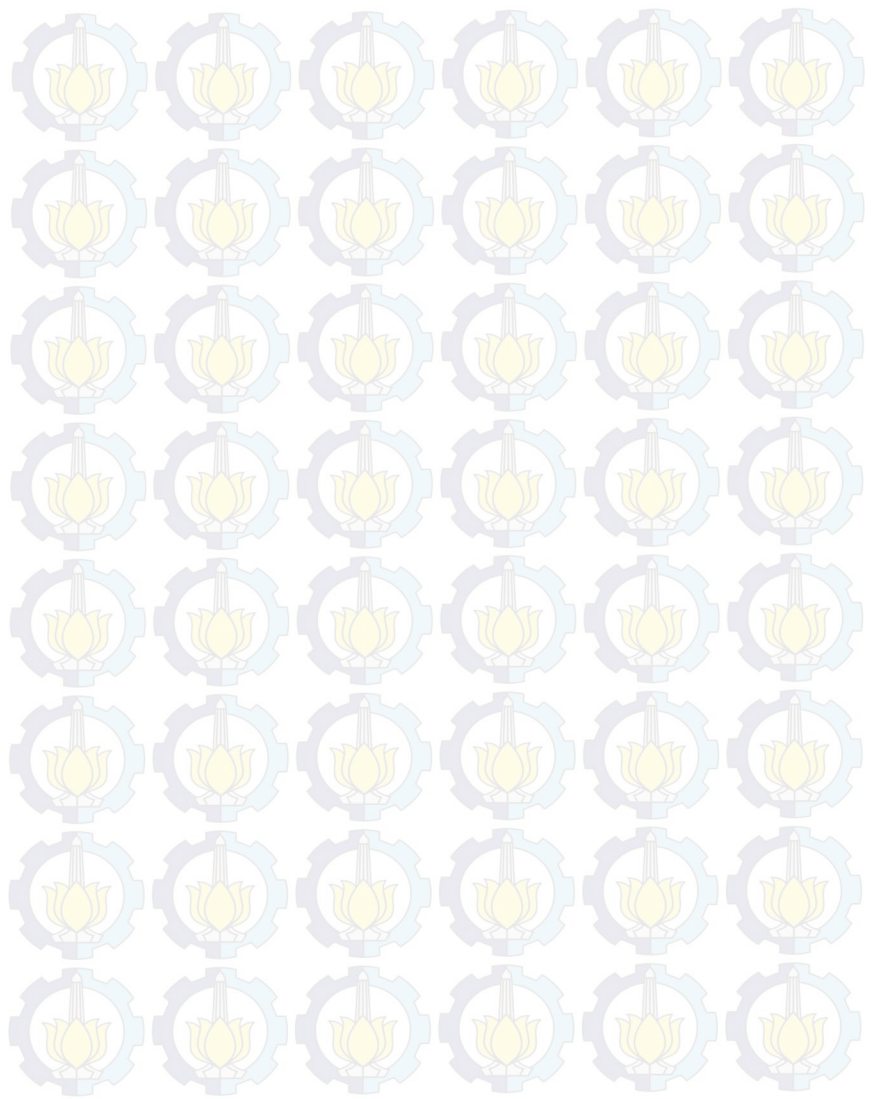
c. Komposisi rasio molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  sebesar 30



<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>OK</i>	38.23	64.80
<i>NaK</i>	02.71	03.20
<i>AlK</i>	02.17	02.18
<i>SiK</i>	25.76	24.88
<i>PdL</i>	05.61	01.43
<i>AuL</i>	25.52	03.51
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

<i>Element</i>	<i>Wt %</i>	<i>Mol %</i>
<i>Na<sub>2</sub>O</i>	05.37	05.34
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	05.70	03.45
<i>SiO<sub>2</sub></i>	88.93	91.22

***“ Halaman ini sengaja dikosongkan “***



## BIODATA PENULIS



Penulis dilahirkan di Kediri, 02 Oktober 1992, merupakan anak kedua dari empat bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal yaitu di TK Kusuma Mulya Kota Kediri, SD Negeri Bandar Lor III Kota Kediri, SMP Negeri 4 Kota Kediri, dan SMA Negeri 7 Kota Kediri. Setelah lulus dari SMA Negeri 7 Kota Kediri, penulis diterima di Jurusan Kimia FMIPA-ITS Surabaya melalui jalur SNMPTN Undangan Bidik Misi pada tahun 2011 dan terdaftar dengan NRP.

1411100049. Di Jurusan Kimia ini, Penulis mengambil bidang minat Kimia Material dan Energi di bawah bimbingan Drs. Djoko Hartanto, M.Si. Selama kuliah, penulis pernah aktif sebagai panitia di beberapa acara baik dalam lingkup Himpunan Mahasiswa Kimia (HIMKA) maupun BEM FMIPA, serta mengikuti beberapa pelatihan. Penulis pernah melakukan kerja praktek di Laboratorium Katalis PUSPIPTEK LIPI-KIMIA Serpong, Tangerang Selatan selama satu bulan. Semoga hasil penelitian ini dapat memberikan manfaat bagi pembaca dan memberikan inspirasi untuk kemajuan ilmu pengetahuan, khususnya di bidang Kimia. Penulis dapat dihubungi melalui email: [wahyuerizky@yahoo.com](mailto:wahyuerizky@yahoo.com)